

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Radka Chomutová

Některé elektrické a fotoelektrické vlastnosti organických polovodičů

Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Jiří Toušek, CSc.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: obecná fyzika

Praha 2014

Na tomto mieste by som rada poďakovala vedúcemu mojej bakalárskej práce, doc. RNDr. Jiřímu Touškovi CSc., za trpezlivosť a pomoc pri jej vypracovaní, príprave vzoriek a mnohé praktické aj teoretické rady. Ďalej by som chcela poďakovať doc. RNDr. Janě Touškové, CSc. za pomoc najmä pri vyhodnocovaní dát.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne.....

podpis

Názov práce: Niektoré elektrické a fotoelektrické vlastnosti organických polovodičov

Autor: Radka Chomutová

Katedra / Ústav: Katedra makromolekulárnej fyziky

Vedúci bakalárskej práce: doc. RNDr. Jiří Toušek, CSc., Katedra makromolekulárnej fyziky

Abstrakt:

Cieľom práce je určiť niektoré elektrické a fotoelektrické vlastnosti polymérnych materiálov dôležitých z hľadiska ich využitia pre solárne články. Konkrétne sú v práci zmerané a vyhodnotené hodnoty tenkých vrstiev pre polythiofény (PT1, PT2) a poly-3-hexylthiofén (P3HT). Medzi skúmanými parametrami bola určovaná poloha Fermiho hladiny pomocou Kelvinovej sondy a následne vyhodnocovaná koncentrácia voľných nosičov náboja, ďalej bola meraná vodivosť jednotlivých vzoriek a priebeh povrchového fotonapätia (SPV), z ktorého bola fitovaním vyhodnocovaná hodnota parametrov ako difúzna dĺžka excitónov a šírka oblasti priestorového náboja (OPN). Získané hodnoty boli ďalej skompletizované so staršími výsledkami pre obdobné merania pre polymér poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV).

Kľúčové slová: solárny článok, difúzna dĺžka, SPV, Kelvinova sonda, organická vrstva

Title: Some electrical and photoelectrical properties of organics semiconductors

Author: Radka Chomutová

Department: Department of Macromolecular Physics

Supervisor: doc. RNDr. Jiří Toušek, CSc., Department of Macromolecular Physics

Abstract:

The object of this study is to determine some electrical and photoelectrical properties of polymer materials and their importance considering their usage as a solar cell. Especially, thin layers of polythiophene (PT1,PT2) and poly-3-hexylthiophene (P3HT) are measured and determined. Studied parameters are Fermi level by Kelvin method, the concentration of free charge carriers, conductivity, exciton diffusion length and thickness of the space charge region by surface photovoltage method (SPV). Obtained values were then added to older measurements with similar focus for polymer poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV).

Keywords: solar cell, diffusion length, surface photovoltage method, Kelvin probe, organic layer

Obsah

ÚVOD.....	1
<u>1. PRINCÍP POLOVODIČOV A FOTOVOLTAICKÝ JAV</u>	<u>2</u>
1.1. ANORGANICKÉ POLOVODIČE.....	2
1.2. ORGANICKÉ POLOVODIČE	3
1.3. ENERGETICKÁ HUSTOTA STAVOV	6
1.4. HUSTOTA ELEKTRÓNOV A DIER.....	6
<u>2. SKÚMANÉ POLYMÉRY</u>	<u>8</u>
2.1. POLYTHIOFÉNY PT1, PT2	8
2.2. POLY-3-HEXYLTHIOFÉN P3HT.....	8
2.3. [2-METHOXY-5-(2-ETHYLHEXYLOXY)-1,4-PHENYLENEVINYLENE]MEH-PPV.....	9
<u>3. KELVINOVA SONDA.....</u>	<u>10</u>
3.1. TEÓRIA	10
3.2. APARATÚRA	12
<u>4. SPEKTRÁLNA ZÁVISLOSŤ POVRCHOVÉHO FOTONAPÄTIA (SPV).....</u>	<u>13</u>
4.1. ODVODENIE.....	13
4.1.1. PRÍSPEVOK Z OBLASTI BULKU.....	13
4.1.2. PRÍSPEVOK Z OBLASTI OPN.....	15
4.1.3. CELKOVÝ FOTOGENEROVANÝ PRÚD.....	15
4.2. APARATÚRA	16
4.3. ZLOŽENIE VZORKY.....	16
4.4. VYHODNOCOVANIE	17
<u>5. VODIVOSŤ.....</u>	<u>18</u>
5.1. APARATÚRA A PRÍPRAVA VZORKY.....	18
5.2. VÝPOČET	18
<u>6. VÝSLEDKY EXPERIMENTU.....</u>	<u>20</u>
6.1. MERANIE VÝSTUPNEJ PRÁCE.....	20
6.2. MERANIE PRIEBEHU POVRCHOVÉHO FOTONAPÄTIA	21
6.2.1. VZORKA MEH-PPV	25
6.2.2. VZORKA P3HT	28
6.2.3. VZORKA PT2.....	28
6.2.4. VZORKA PT1.....	29
6.2.5. ZHRNUTIE	31
6.3. MERANIE VODIVOSTI.....	31

<u>7.</u>	<u>ZÁVER.....</u>	<u>34</u>
<u>8.</u>	<u>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY</u>	<u>36</u>
<u>9.</u>	<u>ZOZNAM TABULIEK.....</u>	<u>38</u>
<u>10.</u>	<u>ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK.....</u>	<u>39</u>

Úvod

V niekoľkých posledných dekádach možno pozorovať narastajúce energetické nároky spoločnosti. Keďže sa dá predpokladať, že stúpajúci trend sa udrží aj v budúcnosti, je prirodzená snaha o nachádzanie nových zdrojov s ohľadom na pomer ceny, účinnosti a ich ekologického dopadu.

V súčasnosti sú jedným z hlavných zdrojov fosílna palivá, v ktorých sa energia akumulovala po milióny rokov a podobne ako suroviny pre jadrovú energetiku, nie je tento zdroj spätne obnoviteľný. Okrem hrozby vyčerpania zásob sprevádzajú tieto metódy aj ďalšie nežiaduce účinky ako nárast skleníkových plynov, popolček, rádioaktívny spad a uvoľňovanie rôznych, často jedovatých, splođín.

Preto je nutné zavádzať do praxe v dostatočnej miere využitie obnoviteľných zdrojov. Ako perspektívna sa v tejto oblasti javí priama premena energie slnečného žiarenia na elektrickú prostredníctvom solárnych článkov. Ich výhodou je možnosť využitia v akejkoľvek zemepisnej oblasti, prevádzka slnečných elektrární nespôsobuje žiadny hluk ani nedochádza k úniku nežiaducich plynov či k tepelnému zamoreniu. Každý inštalovaný fotovoltaický systém s výkonom 1 kW_p zníži emisie CO₂ o 1 tonu ročne [3]. Aj keď hustota svetelného toku dopadajúceho na zem je pomerne nízka (~1kW_p/m²), celkový žiarivý tok (~175 000 TW_p) o niekoľko rádov prevyšuje celosvetovú spotrebu (~ 12 TW_p) [7].

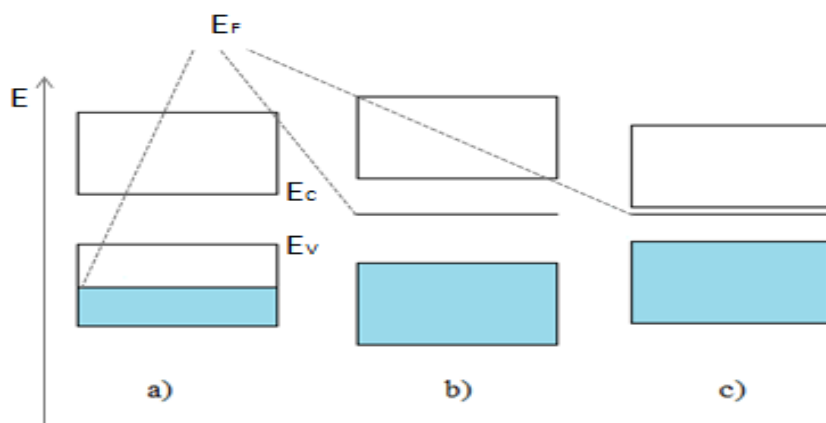
V dôsledku kolísania intenzity slnečného svetla vplyvom ročnej a dennej doby, prípadne počasia, vyvstáva nutnosť akumulácie energie a to hlavne v samostatných systémoch. Samostatný fotovoltaický systém s batériou je často využívaný v oblastiach vzdialených od rozvodnej elektrickej siete ako napríklad horské chaty, objavuje sa aj v družiciach, kde je výhodou najmä odpadnutie nutnosti dovážania tuhých palív a nenáročná údržba prevádzky.

V poslednej dobe sa intenzívne skúmajú organické polovodiče ako materiály vhodné na výrobu organických slnečných článkov. Na rozdiel od anorganických polovodičov, ktorých základom sú atómy, sú tvorené molekulami a ich vlastnosti je možné jednoduchšie a jemnejšie modifikovať, nevyžadujú vysokú polovodičovú čistotu materiálu. Bežne dosahovaná účinnosť organických slnečných článkov je nižšia (3-6%)[3] ako pre anorganické, avšak ich výhodou je nízka výrobná cena, ohybnosť výsledného produktu a veľká rýchlosť produkcie napríklad tlačou.

1. Princíp polovodičov a fotovoltaiický jav

1.1. Anorganické polovodiče

Elektrický prúd v látkach sprostredkujú pohyby voľných nosičov náboja. Všetky látky možno podľa ich vodivosti rozdeliť pomocou pásovej energetickej schémy vrchných vrstiev elektrónových obalov (obr. 1.1.1.) na vodiče, polovodiče a izolanty.



Obr. 1.1.1. [1]: Schematické znázornenie pásovej štruktúry v:

a.) kovoch – elektróny nezapĺňajú celý pás s najvyššou energiou, pohybujú sa voľne

b.) izolantoch – elektróny zapĺňajú celý valenčný pás, nutné dodať dodatočnú energiu, aby došlo k preskoku do vodivostného pásu

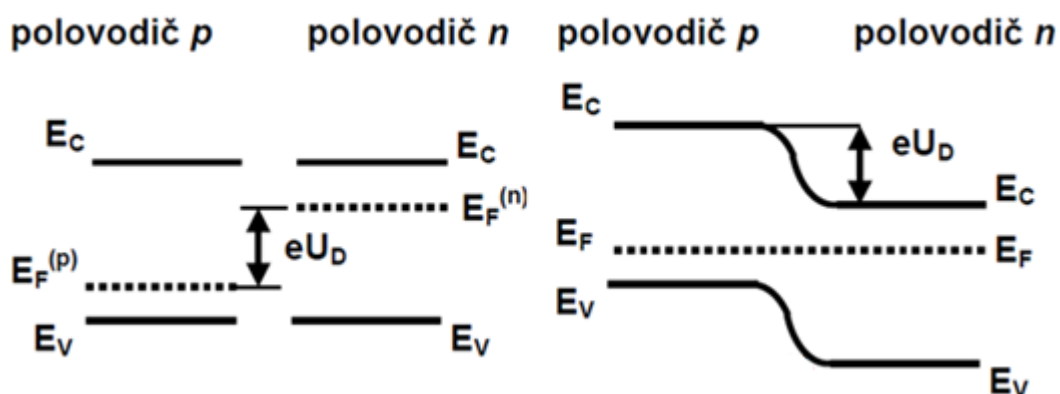
c.) polovodičoch – šírka zakázaného pásu je výrazne menšia, rádovo v jednotkách eV, ako pre izolanty, vedenie prúdu možno ovplyvniť zmenou vonkajších alebo vnútorných podmienok.

Pri excitácii elektrónu a diery pomocou svetla a ich rozdelenia poľom ide o priamu premenu energie žiarenia na elektrickú energiu – fotovoltaiický jav.

Jedným z používaných materiálov k výrobe fotocitlivých polovodičových súčiastok je kremík v monokryštalickej, polykryštalickej alebo amorfnej forme. Nevýhodami kryštalického kremíku sú malá absorpcia, z ktorej plynie nutnosť väčšej hrúbky samotnej súčiastky a teda aj väčšie materiálové nároky pri jeho výrobe a komplikované spracovanie kremíku, ktoré sa tiež podieľa na pomerne vysokej cene takto zhotovených slnečných článkov. Väčšinu takto vyrobených fotočlánkov je ďalej nutné doplniť o antireflexnú vrstvu vzhľadom na vysokú odrazivosť kryštalického kremíku [2].

Podstatnou časťou polovodičovej diódy je prechod P-N. P - typový materiál sa vyznačuje dierovou vodivosťou a polohou Fermiho hladiny v spodnej polovici zakázaného pásu. N - typový materiál sa vyznačuje elektrónovou vodivosťou a polohou Fermiho hladiny v hornej polovici zakázaného pásu (obr. 1.1.1.c.) [3]. Požadovaného typu vodivosti možno dosiahnuť v kryštalických polovodičoch

napríklad dopovaním vhodným prvkom. Nerovnováha koncentrácie elektrónov a dier v jednotlivých typoch polovodiča v oblasti prechodu vedie k difúzii voľných elektrónov z časti N do časti P a dier v opačnom smere a vyrovnaniu Fermiho hladín. Prechodom náboja vzniká oblasť priestorového nábojov (OPN). Energeticky je proces znázornený na obr. 1.1.2. Pokiaľ vplyvom osvetlenia dôjde k vzniku voľného páru elektrón – diera v polovodiči, vnútorné pole vzniknuté vďaka poli v OPN urýchli elektrón do časti N a diery opačne. K zberu náboja môže dochádzať aj mimo oblasť OPN vplyvom difúzie [3].

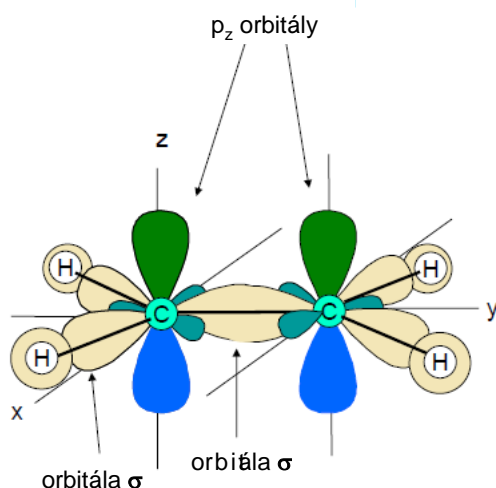


Obr. 1.1.2.: Znázornenie vzniku prechodu P-N. Dve časti opačnej vodivosti vytvoria potenciálový schod eU_D a vyrovnajú sa Fermiho hladiny.

Pokiaľ je na kladné napätie priložené na časť P a záporné na N- typovú časť, dochádza k injekcii nosičov náboja a prúd prechádza v priamom smere.

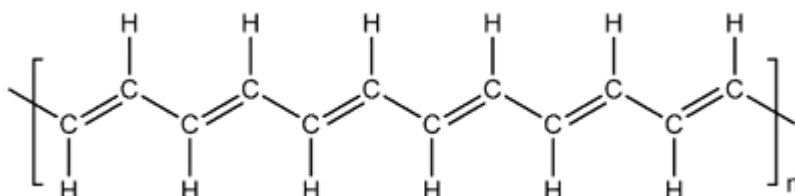
1.2. Organické polovodiče

Prvé zmienky o polyméroch vykazujúcich elektrickú vodivosť sa objavila už v šesťdesiatych rokoch minulého storočia. Umožňuje ju pravidelné striedanie jednoduchých a dvojítych väzieb. Ide o konjugované polyméry. Existujúce P orbitály sa prekrývajú, čo umožňuje delokalizáciu týchto elektrónov v reťazci (obr. 1.2.1.).



Obr. 1.2.1. Uhlík v molekule organického polovodiča s vyznačenými väzbami. Orbitály p_z , ktoré sú kolmé k rovine reťazca odpovedajú za polovodičové vlastnosti.

Dôležitým faktorom určujúcim vodivosť polymérneho materiálu je tiež preskok elektrónov medzi jednotlivými reťazcami. Tento jav má výrazne nižšiu efektivitu ako prenos náboja v kovoch. V polyméroch hovoríme o hornej hranici valenčného pásu ako o hladine HOMO (the highest occupied molecular orbital) a podobne možno označiť spodnú hranicu vodivostného pásu LUMO (the lowest unoccupied molecular orbital). Najjednoduchším konjugovaným polymérom je polyacetylén (obr. 1.2.2.), ktorý svoju vodivosť výrazne zvýši, pri dopovaní parami jódu. [4]

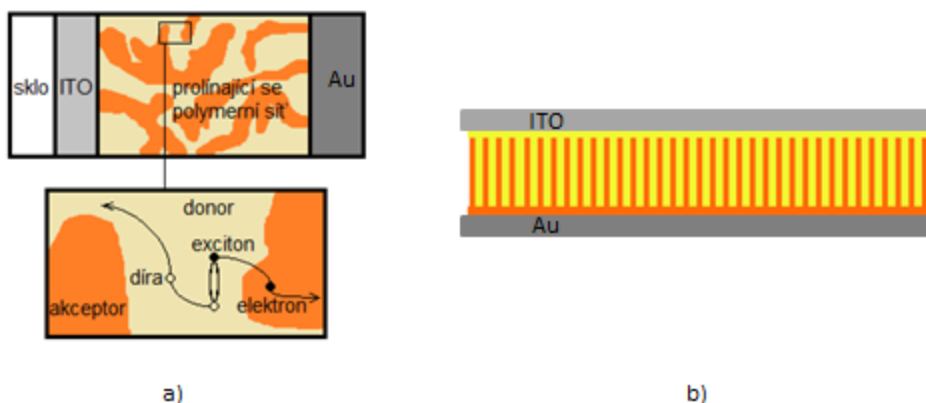


Obr. 1.2.2. [5]: Štruktúrne schéma polyacetylénu, dopovaním polyacetylénu jódom dochádza k rozbitiu dvojnej väzby a tvorbe páru soliton – antisoliton, ktoré sa môžu preklápaním dvojných väzieb presúvať po reťazci.

Kvôli silným Coulombickým väzbám v organických polovodičoch nedochádza pri osvetlení materiálu priamo k uvoľneniu voľných nosičov, ale vzniká neutrálnej excitovaný stav tvorený párom elektrón – diera zvaný exciton, ktorý je charakteristický veľkou väzbovou energiou ($\sim 0,5$ eV) a teda na jeho rozloženie za bežných podmienok nepostačuje tepelná energia. Aby mohol prispievať k získanému prúdu je na jeho rozdelenie nutné dostatočné pole od oblasti priestorového náboja (OPN). V jednovrstvovom článku vzniká na povrchu OPN spravidla pri kontakte polyméru s vhodnou usmerňujúcou elektródou prijímajúcou správny druh nábojov, napr. ITO (zliatina oxidu inditého a oxidu ciničitého) pre diery a Au pre elektróny.

Tento typ vzniku prechodu sa zvykne označovať ako Schottkyho dióda. Zvyšnú oblasť označujeme cudzím slovom bulk.

Rozdelenie excitónu možno dosiahnuť aj el. poľom alebo heteroprechodom (obr. 1.2.3.), teda zmesou dvoch polymérov, z ktorých jeden pôsobí ako donor a druhý ako akceptor. Táto dvojvrstvá štruktúra disociuje excitóny poľom v oblasti prechodu tak, že elektrón sa pohybuje v akceptorovej časti a diera v donorovej smerom k príslušným elektródam.



Obr. 1.2.3. Heteroprechod dvoch polymérov, zmiešaná (blendová) štruktúra

a) [1] Schéma znázorňujúca zmes donorových a akceptorových polymérov vytvárajúcich heteroprechod v polymérnej vrstve.

b) Usporiadaná štruktúra heteroprechodu.

Výhodou tohto typu súčiastky je zvýšenie povrchu, na ktorom dochádza k disociácii excitónov. Vyššia účinnosť je dosahovaná usporiadanými - hrebeňovitými štruktúrami (obr. 1.2.3. b.).

Pokiaľ excitón nevznikne priamo v oblasti, kde je elektrické pole, dostáva sa k nemu difúziou. Tento proces je však málo efektívny. Excitóny, ktoré nie sú disociované späťne rekombinujú [1].

Výhodou polymérnych vrstiev ako slnečných článkov je ich veľká absorpcia v určitej oblasti spektra, takže aj tenké vrstvy sú dostačujúce (rádovo v desiatkach až stovkách nanometrov, zatiaľ čo pre nepriame anorganické polovodiče, ako napríklad kremík, sa hrúbka pohybuje až v stovkách mikrometrov) a je teda možná úspora materiálu, ďalej ich výroba je rýchlejšia, jednoduchšia a energeticky menej náročná oproti napríklad kremíkovým súčiastkam. Najvýraznejšou výhodou je ich ohybnosť. Nevýhodou je ich zatiaľ pomerne nízka účinnosť voči anorganickým článkom a nutnosť zapuzdrenia, keďže majú tendenciu rýchlo degradovať vplyvom vzdušného kyslíku a vodných pár. Na ich presnú charakterizáciu je nutná vysoká homogenita materiálu[7].

1.3. Energetická hustota stavov

Počet povolených stavov v jednotke objemu pre polovodiče je nulový v oblasti zakázaného pásu, nenulový v oblasti dovolených energetických pásov. Vo valenčnom a vodivostnom páse možno z dostatočnou presnosťou nosiče náboja považovať za voľné [9]. Počet stavov v jednotke objemu $N(E)$ pre energiu E v blízkosti hranice vodivostného pásu možno určiť ako:

$$N(E) = \frac{8\sqrt{2}\pi m_e^{\frac{3}{2}}}{h^3} (E - E_C)^{1/2} \quad (1)$$

Kde h je Planckova konštanta, m^* predstavuje efektívnu hmotnosť voľného nosiča náboja a E_C je hodnota energie spodného okraja vodivostného pásu.

1.4. Hustota elektrónov a dier

Pre elektróny a diery ako pre fermióny platí v stave termodynamickej rovnováhy pravdepodobnosť obsadenia stavov podľa Fermi-Diracovej rozdeľovacej funkcie (obr. 1.4.):

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}} \quad (2)$$

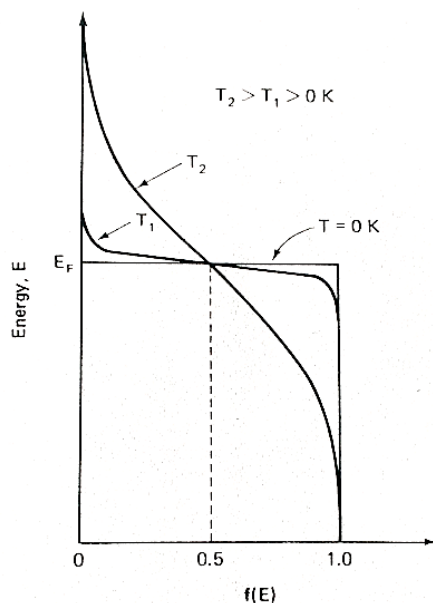
kde k predstavuje Boltzmannovu konštantu, T je absolútna teplota a E_F predstavuje Fermiho energiu.

So znalosťou rovnice (1) a (2) možno vypočítať energetické rozdelenie elektrónov a dier. Vzhľadom na povahu Fermi-Diracovej rozdeľovacej funkcie, je väčšina elektrónov vo vodivostnom páse a väčšina dier vo valenčnom páse blízko hranici zakázaného pásu. Integráciou potom možno určiť hustotu elektrónov n vo vodivostnom páse:

$$n = \int_{E_C}^{E_C^{max}} f(E) N(E) dE \quad (3)$$

Keďže platí $|E_F - E_C| > 3kT$, možno namiesto vzťahu (2) použiť približný vzťah, vyjadrujúci Boltzmannovo rozdelenie:

$$f(E) \approx e^{-(E - E_F)/kT} \quad (4)$$



Obr. 1.4. Fermi-Diracova rozdeľovacia funkcia. Stavy nad Fermiho hladinou, E_F , majú nižšiu pravdepodobnosť obsadenia elektrónmi ako stavy pod touto hladinou.

a $E_{c\ max}$ môže byť nahradené nekonečnom bez vnesenia výraznejšej chyby, potom po integrácii:

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{(E_F - E_C)/kT} \quad (5)$$

a preznačením:

$$n = N_C e^{(E_F - E_C)/kT} \quad (6)$$

Podobným postupom sa dá určiť výraz pre hustotu dier vo valenčnom pásu za splnenej podmienky $|E_F - E_V| > 3kT$:

$$p = N_V e^{(-E_V - E_F)/kT} \quad (7)$$

Kde E_V predstavuje energiu horného okraja valenčného pásu, N_C a N_V sú pre konštantnú teplotu konštanty preznačené v súlade z rovnicou (5) resp. (7) a predstavujú efektívne hustoty stavov:

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (8)$$

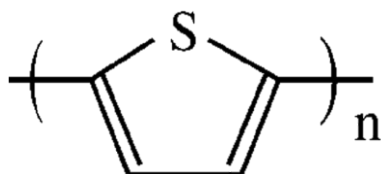
Prevzaté z [9].

2. Skúmané polyméry

2.1. Polythiofény PT1, PT2

Polythiofény sa obvykle pripravujú polymerizáciou heterocyklickej (v uhlíkovom cykle je obsiahnutý aj iný prvok) zlúčeniny thiofénu C_4H_4S . Thiofén je aromatická zlúčenina, ktorú vzhľadom k jej vysokej stabilite možno získavať mnohými reakciami medzi zdrojmi síry a uhlíkovodíkov [11]. Dihalogénové thiofény reagujú s Mg a Zn za vzniku prekursoru, ktorý možno ďalej polymerizovať napr. niklovými katalizátormi.

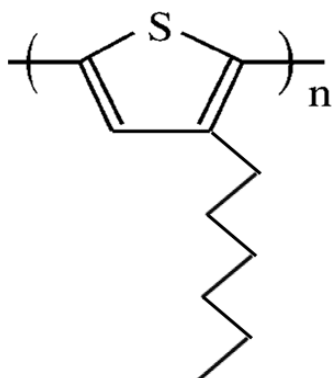
Oba zmienené polyméry sú polythiofény (obr. 2.1.) s rovnakým štruktúrnym vzorcom. Rozdiel medzi PT1 a PT2 je v spôsobe prípravy tenkej vrstvy polyméru na skle s vrstvou ITO. Zatiaľ čo nanášanie vrstvy pre PT2, aby bolo dosiahnuté vyššej vodivosti materiálu prebieha pomocou chemického procesu za prítomnosti vhodného katalyzátoru, v prípade PT1 je na oxidáciu a zvýšenie vodivosti využité temperovanie vrstvy približne o 300 K nad izbovú teplotu.



Obr. 2.1. : Štruktúrna schéma polythiofénu.

2.2. Poly-3-hexylthiofén P3HT

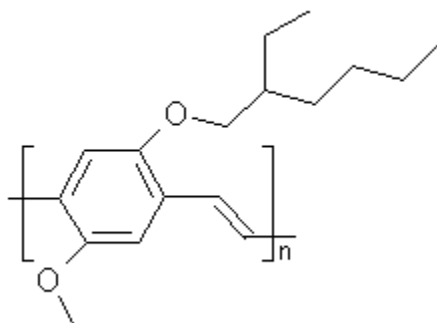
Použitím alkylovej skupiny ako substituentu pred polymerizáciou thiofénu možno pri dostatočnej dĺžke reťazca (4 uhlíky a viac) docieľiť vyššej rozpustnosti výsledného produktu uľahčujúc tak nanášanie tenkých vrstiev a tvorbu dlhších reťazcov polyméru. [6]



Obr. 2.2. Štruktúrna schéma P3HT.

2.3. [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]MEH-PPV

Za pomoci dlhých alkylových substituentov možno vytvoriť rozpustný polymér p-phenylenevinylénu, ktorý je z hľadiska elektronických aplikácií zaujímavý najmä svojou vysokou absorpciou vo viditeľnom spektre a má potenciálne využitie vo fotovoltaických zariadeniach, LED (light emitting diode) či senzoroch žiarenia [6,12]

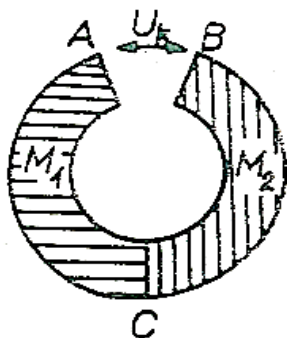


Obr. 2.3. Štruktúrna schéma MEH-PPV.

3. Kelvinova sonda

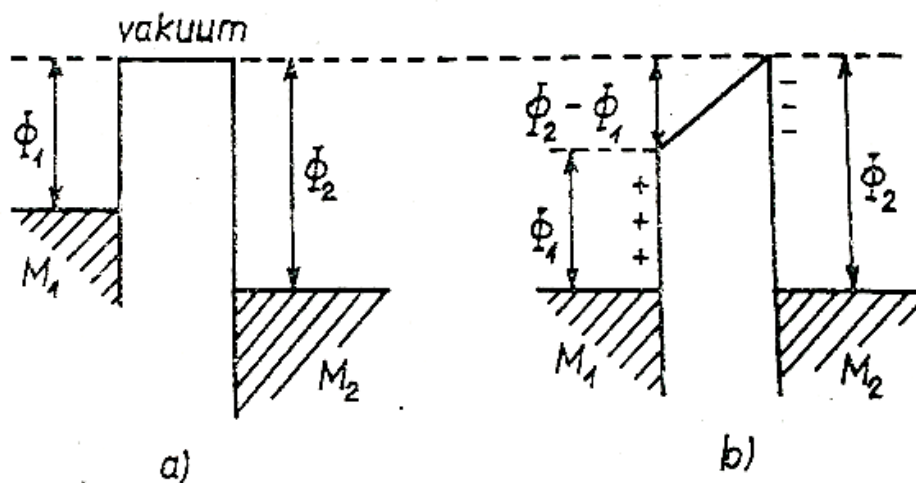
3.1. Teória

Spojením dvoch rôznych kovov v jednom mieste zistíme medzi ich voľnými povrchmi rozdiel kontaktných potenciálov U_k (obr. 3.1.1.).



Obr. 3.1.1. [8] Vytvorenie rozdielu kontaktných potenciálov v sústave dvoch kovov M_1 a M_2 a vákuovej medzery

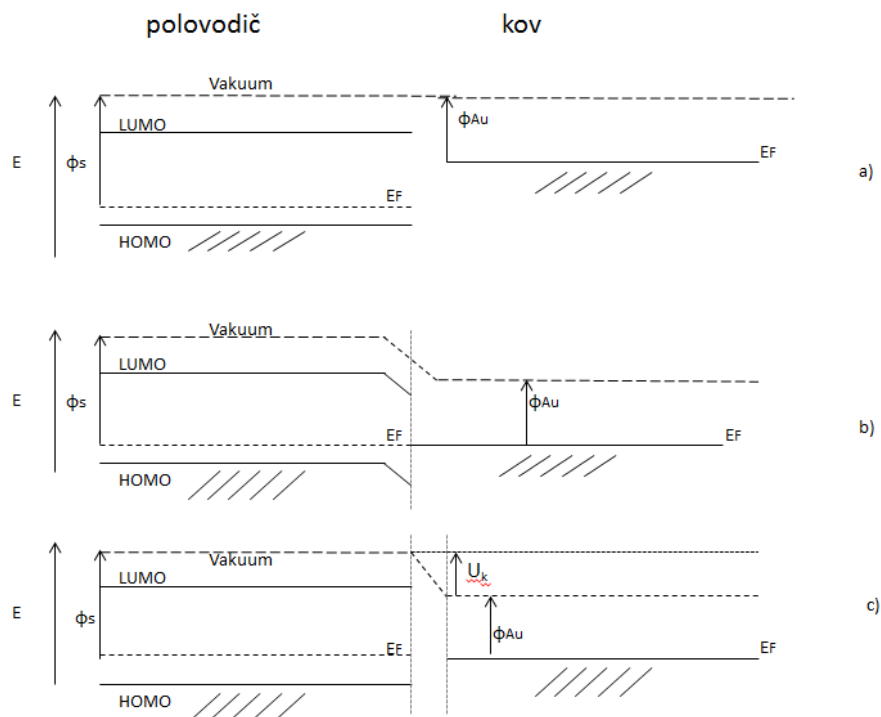
Energetické hladiny oboch materiálov možno porovnať vzhľadom k vákuovej hladine. Hodnota Fermiho energie vzhľadom k vákuovej hladine je výstupná práca ϕ_1 pre materiál M_1 a ϕ_2 pre materiál M_2 . Pri ich priblížení na malú vzdialenosť vzniká nestabilný stav (obr. 3.1.2.).



Obr. 3.1.2.[8] Styk dvoch kovov a) Počiatočný stav pred ustanovením rovnováhy, b) konečný rovnovážny stav.

Pre $\phi_1 < \phi_2$ potom dochádza k prechodu elektrónov z prvého materiálu do druhého a k nabitíu povrchov, ktoré postupne zamedzí ďalšiemu presunu náboja. Keďže prvý materiál je pre tento prípad nabitý kladne vzhľadom k druhému materiálu, vzniká medzi voľnými povrchmi rozdiel kontaktných potenciálov U_k a obe Fermiho hladiny následkom potenciálového skoku splývajú [8]. Pri použití

metódy na polovodičový materiál a zachovaní zlatej porovnávacej elektródy je nutné mierne upraviť znázornené energetické schéma podľa obr. 3.1.3.



Obr. 3.1.3. Energetické schéma

a) rozdelenie energetických hladín pre kov Φ_{Au} a polovodič Φ_s ,

b) zmena energetickej schémy bez vzduchovej medzery

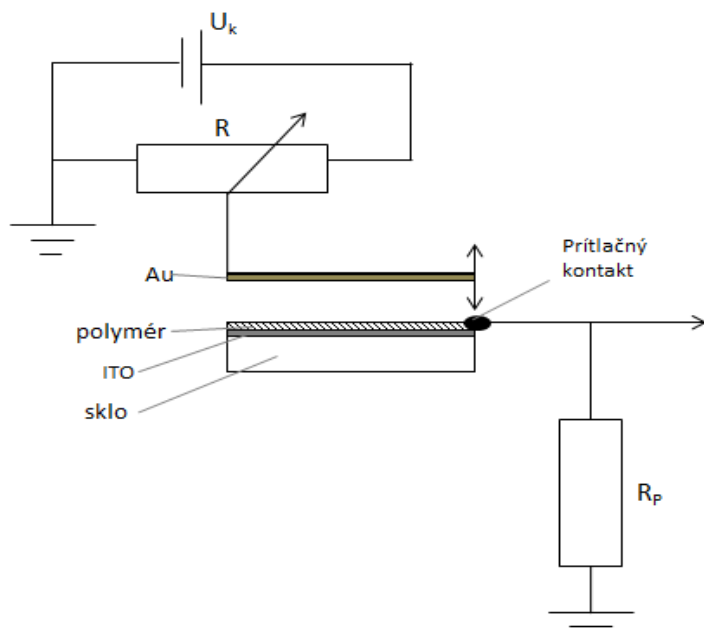
c) zmena energetickej schémy pri priblížení na malú vzdialenosť s ponechaním vzduchovej medzery medzi látkami, pri vyrovnávaní polí sú elektróny nahnané z zlatej elektródy do polyméru, objaví sa rozdiel Fermiho hladín.

Pre meranie kontaktného potenciálu možno z výhodou použiť Kelvinovu sondu, kde ide o kondenzátorovú metódu. Jednou elektródou je skúmaná vzorka, druhou je porovnávaci prvok, najčastejšie Au. Zapojenie je znázornené na obr. 3.2.1. Periodickým pohybom jednej z elektród vzniká vďaka rozdielnemu náboju na odpore striedavý prúd. Za pomoci potenciometru je nastavené napätie, ktoré presne kompenzuje rozdiel kontaktných potenciálov, napätie na zosilovači (Unipan $\sim 10^8 \Omega$) pripojenom na elektróde slúžiacom ako nulový prístroj je v minime, pole medzi doskami kondenzátoru vymizne a kompenzačné napätie presne odpovedá rozdielu kontaktných potenciálov [8]. Zo známej hodnoty Φ_{Au} a U_k potom možno jednoducho spočítať výstupnú prácu pre skúmaný materiál:

$$\phi_s = \phi_{Au} - U_k \quad (9)$$

3.2. Aparatúra

Pomocou Kelvinovej sondy sa určuje hodnota výstupnej práce porovnávaním s materiálom o známej hodnote. Pre meranie boli použité vzorky s touto štruktúrou: polymér nanesený na skle na vrstve ITO tvorí jednu elektródu. Dolná elektróda je pevne upevnená v stojane a cez ochranný odpor napojená na potenciál zeme. Horná elektróda tvorená doštičkou pokrytou zlatom o známej hodnote výstupnej práce je upevnená na slúchadlo, ktoré generuje jej malé periodické kmity a vzdialenosťou ovplyvňuje kapacitu takto tvoreného kondenzátora, ďalej je napojená obvod s potenciometrom a kompenzačným napätím. Horná elektróda je ku slúchadlu pripevnená tak, aby bolo možné v prípade potreby upravovať jej počiatočnú výšku voči skúmanému preparátu pred spustením kmitov. Zapojenie obvodu je schematicky znázornené na obr. 3.2.1.

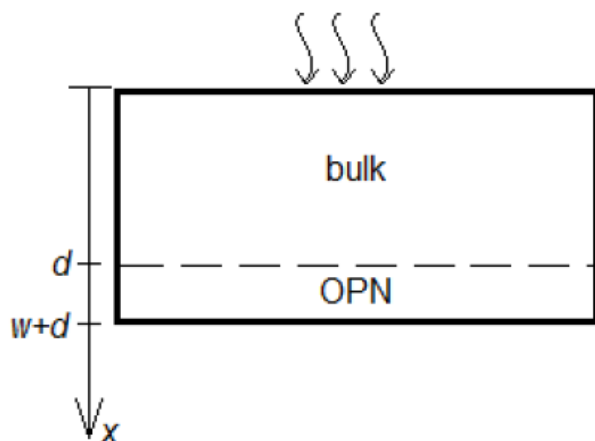


Obr. 3.2.1. Schematické znázornenie zapojenia obvodu

4. Spektrálna závislosť povrchového fotonapätia (SPV)

Ako už bolo zmienené vyššie (kap. 1.2.), vhodným nakontaktovaním polyméru možno docieľiť v látke vznik OPN. Táto oblasť vzniká často na povrchu polyméru spontánne. Takto vznikne pole, ktoré disociuje žiarením generované excitóny a vedie na vznik fotonapätia. Príspevok k vznikajúcemu prúdu možno uvažovať nie len z excitónov generovaných priamo v oblasti OPN, ale aj z tých, ktoré do tejto oblasti prechádzajú z oblasti bulku difúziou a následne sú rozdelené poľom. Príspevky z oboch častí možno považovať na sebe navzájom nezávislé [12].

Pre bližšie určenie oboch príspevkov je nutné zaviesť vhodný súradný systém ako aj smer z ktorého osvetľujeme vzorku. Použitá konvencia je znázornená na obr. 4.1., w predstavuje hrúbku OPN, d hrúbku bulku.



Obr 4.1. [1] Určenie súradného systému

Metóda merania priebehu povrchového fotonapätia je vhodná najmä k určovaniu parametrov, ako sú difúzna dĺžka voľných nábojov(spravidla minoritných nosičov) a excitónov či hrúbka oblasti priestorového náboja (OPN). Na KMF bola táto metóda zobecnená pre použitie aj na tenkých polymérnych vrstvách.

4.1. Odvodenie

4.1.1. Príspevok z oblasti bulku

Na príspevku ku generovanému fotonapätíu z oblasti bulku sa podieľa difúzia excitónov z tejto časti k oblasti OPN, kde sú excitóny ďalej oddeľované poľom. Matematicky možno proces vyjadriť difúznou rovnicou[13]:

$$\frac{d^2 \Delta n(x)}{dx^2} - \frac{\Delta n(x)}{L^2} = -\frac{g(x)}{D} \quad (10)$$

kde $\Delta n(x)$ predstavuje koncentráciu excitónov v hĺbke x , L je difúzna dĺžka excitónov, D je difúzny koeficient a $g(x)$ odpovedá rýchlosti generácie voľných excitónov.

Vzťah medzi difúznym koeficientom a difúznou dĺžkou možno vyjadriť pomocou strednej doby života excitónu τ podľa [22, 24]:

$$\frac{L^2}{\tau} = D = \frac{\mu kT}{e} \quad (11)$$

Parameter μ vyjadruje pohyblivosť, e elementárny náboj, k Boltzmannovu konštantu a T teplotu. Tento vzťah pre organické polovodiče obecné neplatí.

Generácia nosičov náboja priamo súvisí s hustotou svetelného toku $I(x)$:

$$g(x) = \alpha \beta I(x) \quad (12)$$

kde α je absorpčný koeficient, β kvantový výťažok a pre zjednodušenia ho v ďalších úpravách považujem za rovný jednej. Pre svetelný tok s ohľadom na reflexiu povrchu R platí [14]:

$$I(x) = I_0(1 - R)\exp(-\alpha x) \quad (13)$$

I_0 je fotónová hustota dopadajúca na povrch polymérnej vrstvy. Po započítaní multireflexií od jednotlivých povrchov polymérnej vrstvy možno vzťah (12) vyjadriť ako:

$$g(x) = \alpha(1 - R_1)I_0 \left(\frac{\exp(-\alpha x) + R_2 [\exp(-\alpha(2h-x))]}{1 - R_1 R_2 \exp(-2\alpha h)} \right) \quad (14)$$

h reprezentuje celkovú hrúbku, R_1 reflexiu horného osvetleného povrchu a R_2 reflexiu spodného povrchu.

Na určenie rovnice (10) je nutné zaviesť ešte vhodné okrajové podmienky pre voľný povrch:

$$\left. \frac{Dd\Delta n(x)}{dx} \right|_{x=0} = s\Delta n(0) \quad (15)$$

a na rozhraní bulk a OPN:

$$\Delta n(d) = 0 \quad (16)$$

Parameter s predstavuje rýchlosť povrchovej rekombinácie. Potom možno vyjadriť riešenia rovnice (10) na hranici OPN:

$$J_b = \left. \frac{eDd\Delta n(x)}{dx} \right|_{x=d} \quad (17a)$$

$$J_b = -\frac{a_1 \alpha L}{1 - \alpha^2 L^2} \left\{ \frac{[(1-S)\exp(-\frac{d}{L}) - (1+S)\exp(\frac{d}{L})]\exp(-\alpha d) + 2(\alpha L + S)}{(1+S)\exp(\frac{d}{L}) + (1-S)\exp(-\frac{d}{L})} - \alpha L \exp(-\alpha d) \right\} +$$

$$\frac{a_2 \exp(-\alpha w) \alpha L}{1 - \alpha^2 L^2} \left\{ \frac{(1+S)\exp(\frac{d}{L}) - (1-S)\exp(-\frac{d}{L}) + 2(\alpha L - S)\exp(-\alpha d)}{(1+S)\exp(\frac{d}{L}) + (1-S)\exp(-\frac{d}{L})} - \alpha L \right\} \quad (17b)$$

kde:

$$a_1 = \frac{eI_0(1-R_1)}{1-R_1R_2 \exp(-2ah)}$$

$$a_2 = \frac{eI_0(1-R_1)R_2 \exp(-ah)}{1-R_1R_2 \exp(-2ah)}$$

$$S = \frac{sL}{D}$$

a_1 predstavuje generáciu zo svetla šíriaceho sa v smere dopadajúceho žiarenia, a_2 reprezentuje signál generovaný odrazenými fotónmi a S je bezrozmerná rýchlosť povrchovej rekombinácie[13].

4.1.2. Príspevok z oblasti OPN

Pre výpočet prúdu z oblasti OPN možno vychádzať z rovnice kontinuity, pričom uvažujeme podľa zavedenia súradníc (obr.4.1.) jednorozmerný prípad toku prúdu. Ďalej predpokladáme stacionárny prípad (a teda koncentrácia excitónov je v čase nemenná,):

$$0 = -\frac{1}{e} \frac{dJ_{OPN}}{dx} - \frac{\Delta n(x)}{\tau} + g(x) \quad (18)$$

kde τ predstavuje strednú dobu života excitónov a druhý člen v rovnici reprezentuje rekombináciu excitónov v oblasti OPN. Tento člen je pri výpočte zanedbaný a neskôr spätne zahrnutý pomocou koeficientu G nezávislom na x a predstavuje príspevok náboja k prúdu ($G \leq 1$ pre $G = 1$ nenastáva rekombinácia v OPN), $g(x)$ je rýchlosť generácie excitónov a platí pre ňu (14).

Integráciou cez celú šírku w oblasti OPN a započítaním multireflexie potom dostávame pre prúd vzťah:

$$J_{OPN} = a_1 \exp(-\alpha d) G(1 - \exp(-\alpha w)) + a_2 G(1 - \exp(-\alpha w)) \quad (19)$$

Hodnoty a_1 a a_2 majú rovnaký význam ako pre rovnicu (17),[1].

4.1.3. Celkový fotogenerovaný prúd

Celkový prúd generovaný vo vrstve možno vďaka predpokladu nezávislosti oboch zložiek vyjadriť jednoducho ich súčtom:

$$J = J_{OPN} + J_b \quad (20)$$

Ako sám názov SPV napovedá, v experimente je merané napätie. Prechod medzi týmito veličinami možno vyjadriť:

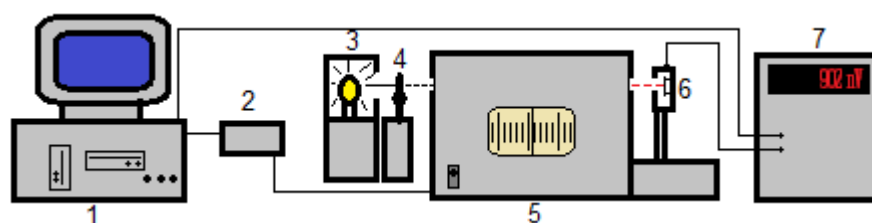
$$U = \frac{nkT}{e} \ln \left(1 + \frac{J}{J_s} \right) \quad (21)$$

Pre nízku intenzitu svetla (a teda nízke hodnoty pomeru prúdu a nasýteného prúdu J_s) možno logartmický vzťah medzi fotonapätím a fotoprúdom jednoducho vyjadriť:

4.2. Aparatúra

Meranie SPV prebieha pomocou monochromátoru samostatne pre jednotlivé vlnové dĺžky. Vplyv vlnovej dĺžky nie je explicitne započítaný vo vzťahoch (17) a (19), avšak je v nich vyjadrený vďaka závislosti absorpčného koeficientu $\alpha = \alpha(\lambda)$. Absorpčné koeficienty a reflexie pre jednotlivé skúmané vrstvy boli zmerané [15]. Celková hrúbka materiálov h bola zmeraná [10].

Použitá aparatura je znázornená na obr. 4.2.1. Parametre ako rozsah meraných vlnových dĺžok a dĺžka posunu pri jednotlivých krokoch bola nastavená na počítači, ktorý ďalej riadil krokový motor a zaznamenával výstup zo zosilovača. Krokový motor nastavuje pomocou monochromátoru svetlo, ktoré dopadá na skúmanú vzorku. Svetlo zo žiarovky je pred vstupom do monochromátoru prerušované chopperom. Vďaka takto vytvoreným pulzom možno merať pomocou zosilovača na vzorke striedavé napätie.



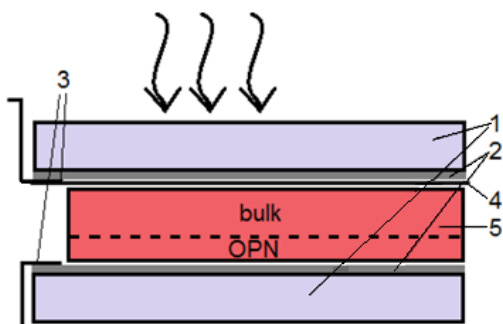
obr. 4.2.1. [1]

1. Počítač
2. Krokový motor
3. Žiarovka
4. Prerušovač svetla-Chopper
5. Monochromátor
6. Vzorka
7. Lock-in zosilovač

4.3. Zloženie vzorky

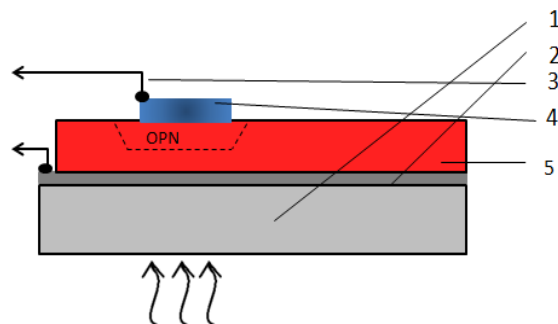
Zloženie vzorky je schematicky naznačené na obr. 4.3.1. Polymér je nanosený na skle s vrstvou ITO. Polythiofény je ďalej nutné nakontaktovať vhodnou usmerňujúcou elektródou, ktorá sa spravidla nanášala na časť povrchu naparením. Najlepší signál takto zhotovenej cely sa podarilo dosiahnuť použitím hliníkovej elektródy. Okrem hliníkových elektród boli pripravované vzorky s usmerňujúcim kontaktom z uhlíčitane cézneho, grafitu a fullerénu, ktoré však nevykazovali dostatočný signál. Polymér je pokrytý Mylarovou fóliou (buničinou) ako tenkou izolačnou vrstvou, na ktorú je priložené opäť sklo s ITO. Takto vytvorená vzorka tvorí kondenzátor.

Iný typ cely je elektrolytický, (obr. 4.3.2.), kde je na vymedzenú časť polyméru umiestnený roztok, na ktorý je opäť priložené sklo s ITO. Medzi skúšanými elektrolytmi bol roztok jódoých iónov v liehu.



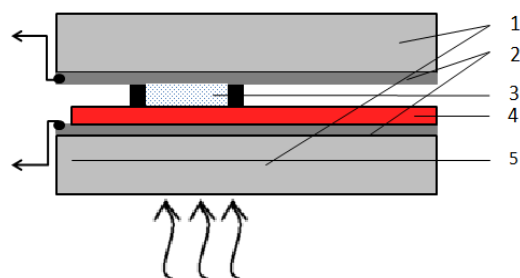
Obr. 4.3.1. a[1] Schéma merania vodivých polymérov s OPN na kontakte s ITO vrstvou

- 1) Sklo
- 2) ITO
- 3) Kontaktny
- 4) Mylar
- 5) Polymér



Obr. 4.3.1.b Schéma s naparenou usmerňujúcou elektródou

- 1) Sklo
- 2) ITO
- 3) Kontakt
- 4) Usmerňujúca elektróda
- 5) Polymér



Obr. 4.3.2. Schéma elektrolytickej vzorky

- 1) Sklo
- 2) ITO
- 3) Elektrolyt
- 4) Polymér
- 5) Kontakt

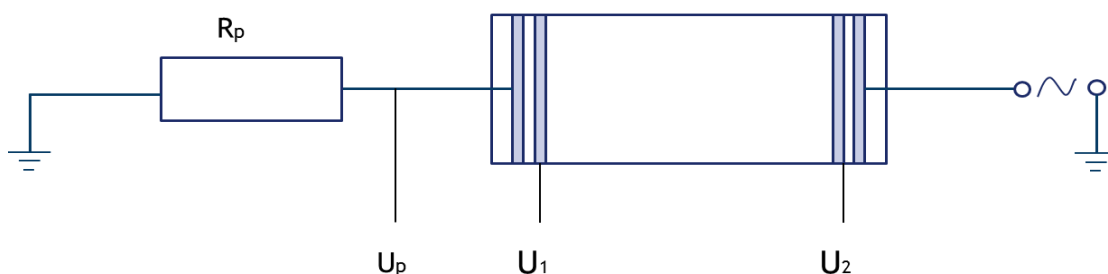
4.4. Vyhodnocovanie

Výsledky získané z aparatury je nutné upraviť podľa intenzity svetla pri prechode jednotlivými vrstvami vzorky na konštantný počet fotónov. Intenzita žiarovky bola určovaná pomocou meraní na optickom termočlánku TS-100, ktorého signál je spektrálne nezávislý. Získanou priebehom boli ostatné výsledky vydelené. Dáta sú ďalej normované tak, aby najvyššia hodnota signálu bola 100. Tento krok je nutný kvôli následnému fitovaniu pomocou programu MNCU-S, ktorý bol k vyhodnocovaniu použitý. Fitovanie prebieha pomocou parametrov vystupujúcich vo vzťahoch (17) a (19) v súlade s týmito vzťahmi k čo najväčšej zhode teoretického priebehu s nameranými hodnotami.

5. Vodivosť

5.1. Aparatúra a príprava vzorky

Pre meranie vodivosti vzorkou, boli na polymér nanesený na skle naparené štyri rovnobežné zlaté alebo hliníkové elektródy a takto upravené vzorky boli zapojené do obvodu podľa schémy na obr. 5.1.1. Merané boli postupne napätia na jednotlivých svorkách. Najprv bolo určované napätie na známej hodnote predradeného odporu U_p . Podľa tejto hodnoty bola neskôr stanovená hodnota pretekajúceho prúdu. Následne bolo odčítané napätie U_1 a U_2 , podľa obr. 5.1.1.



Obr. 5.1.1: Schéma zapojenia obvodu per meranie vodivosti .

Pre toto meranie bolo ďalej nutné stanoviť presné rozmery meranej časti polyméru. Hrúbka vrstvy d bola určená metódou spektroskopickéj elipsometrie [10], založenej na šikmom dopade svetla a opiera sa o meranie meniacej sa polarizácie. Šírka s a dĺžka l úseku, na ktorom bol určovaný úbytok napätia je určená za pomoci optického mikroskopu (OPTIKAM-B3).

5.2. Výpočet

Pomocou známych vzťahov možno z určených hodnôt určiť odpor na skúmanej časti polyméru:

$$R = \frac{R_p(U_2 - U_1)}{U_p} \quad (23)$$

Na základe odporu možno ďalej určiť vodivosť:

$$\sigma = \frac{l}{RA} \quad (24)$$

kde $A = sd$ odpovedá prierezu vrstvou v meranej oblasti.

Pokiaľ má transport náboja charakter hoppingu, možno pre nízke hodnoty vodivosti ($< 0,1 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) vzťah medzi pohyblivosťou a vodivosťou vyjadriť podľa [16] empirickým (a neskôr aj odvodeným) vzťahom:

$$\mu \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \right) = \sigma^{0,76} \left(\frac{1}{\Omega\text{cm}} \right) \quad (25)$$

Pre pohyblivosť potom ďalej platí:

$$\mu_p = \frac{\sigma}{ep} \quad (26)$$

kde e predstavuje elementárni náboj a p hustotu dier, možno určiť hustotu nosičov náboja a podľa (7) a známym hodnotám Fermiho energie voči hornému okraju valenčného pásu efektívnu hustotu stavov:

$$p = \frac{\sigma^{0,24}}{e} \quad (27)$$

$$N_V = \frac{p}{e^{(-E_V - E_F)/kT}} \quad (28)$$

Vzhľadom na to, že všetky merania napätí prebiehali v obvode so striedavým prúdom, vyvstáva otázka vplyvu imaginárnej zložky $\frac{1}{\omega c}$ na celkovú impedanciu, ktorá bola meraná. Keďže však celková meraná hodnota odpovedá $\sim 10^9 \text{ } \Omega$ a imaginárna časť meranej hodnoty odpovedá približne $\sim 10^7$, možno bez výraznejšieho vychýlenia stotožniť namerané dáta s odporom.

6. Výsledky experimentu

6.1. Meranie výstupnej práce

Podľa popisu v kapitole 3. bola určená výstupná práca na polyméroch PT1, PT2 a P3HT. Merané hodnoty boli rozšírené o hodnoty MEH-PPV podľa [12]. Ako porovnávací kov bolo použité zlato so známou hodnotou výstupnej práce 5 eV [18]. Aby sa zamedzilo vplyvu parazitných kapacít aparatury na výsledok, ktoré nebolo možné odtieniť, bolo rovnaké meranie uskutočnené aj na sklenenej doštičke s naneseným zlatom s približne rovnakým povrchom a rovnakou hrúbkou ako v predchádzajúcom prípade. Tento výsledok bol odpočítaný od výslednej hodnoty pre výstupnú prácu.

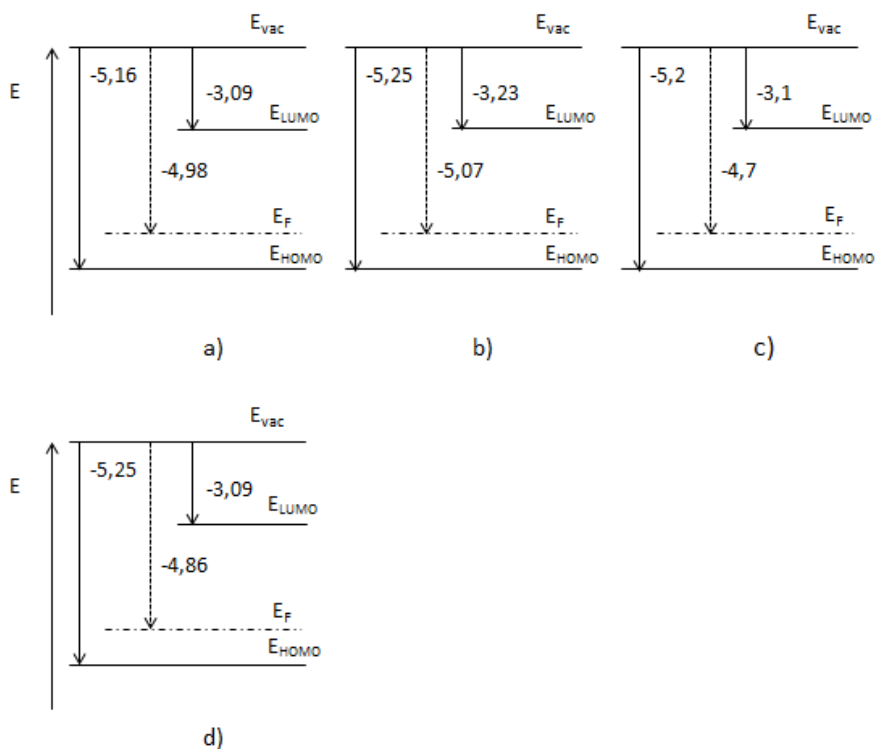
Pre každý materiál prebiehalo meranie na dvoch podobných vzorkách. Elementárnym pre presnosť tohto merania bolo počiatočné nastavenie výšky pohyblivej elektródy, tak aby bol priestor medzi oboma plochami minimálny a zároveň nedošlo ku skratu. Zmenšenia vzájomnej vzdialenosti napomáha k zníženiu parazitných kapacít a zvýšeniu zachytávaného signálu na zosilovači. Počas všetkých meraní ostávala táto vzdialenosť ďalej nemenná aby nedochádzalo k zmene veľkosti zachytávaných parazitných kapacít. Korekcia hodnôt pre prípad zlata voči zlatu vyšla -0,23 eV. Výsledné hodnoty s korekciou sú zhrnuté v Tab. 6.1. Zistené hodnoty sú doplnené o hodnotu známu pre MEH-PPV podľa [12].

Tabuľka 6.1.: Výsledky merania výstupnej práce

Vzorka	Φ [eV]
PT1-a	4,97
PT1-b	4,98
PT2-a	5,06
PT2-b	5,07
P3HT-a	4,70
P3HT-b	4,63
MEH-PPV	4,86

S ohľadom na výsledky opakovaných meraní na tých istých vzorkách možno chybu výslednej výstupnej práce určiť na $\pm 0,02$ eV. Ako možno vidieť v Tab. 6.1., len pre posledný spomenutý materiál sa obe merané vrstvy výraznejšie odlišovali. Vzorka P3HT-b ako jediná pochádzala zo série preparátov s iným dátumom výroby a teda mohla niest' isté drobné rozdiely voči P3HT-a. Ako možno vidieť na obr.

3.1.3., Fermiho hladiny sa dajú určiť z polohy HOMO a výstupnej práce. Pre ďalšie výpočty boli použité priemerné hodnoty z Tab. 6.1. Pre materiál P3HT bola použitá hodnota z rovnakej série vzoriek, keďže ostatné merania boli tiež uskutočnené na týchto vrstvách. Spolu s doplnením hodnôt pre horný okraj valenčného pásu [15] a spodný okraj vodivostného pásu určený zo šírky zakázaného pásu daného absorpčnými spektrami podľa [19] sú tieto údaje znázornené na obr. 6.1.1.



Obr. 6.1.1.: Energetické schéma skúmaných polymérnych vrstiev [15,19]

a) PT1

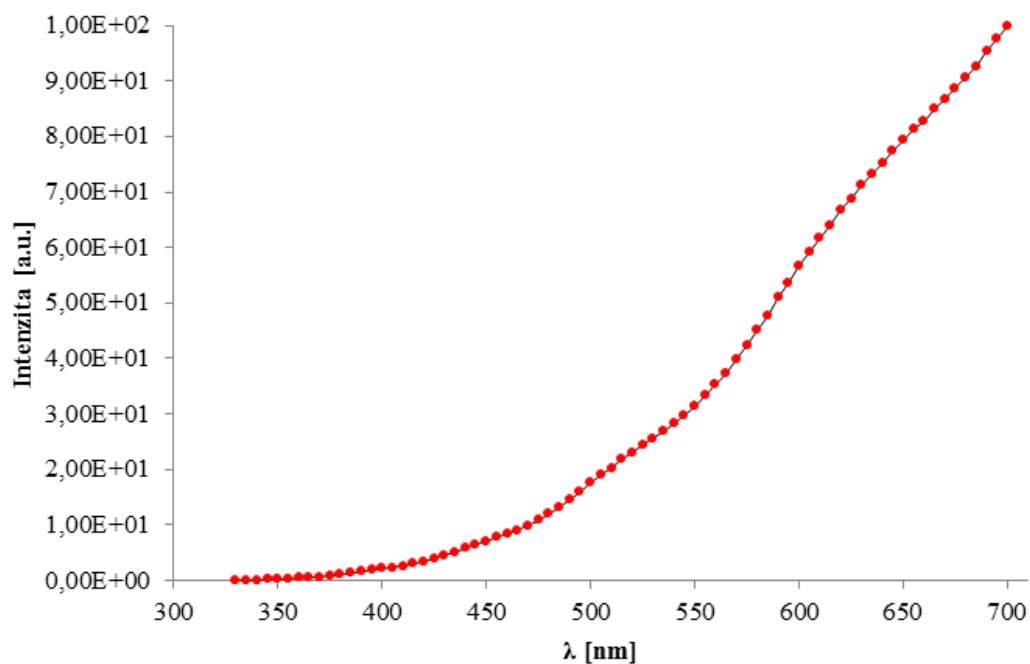
b) PT2

c) P3HT

d) MEH-PPV [12]

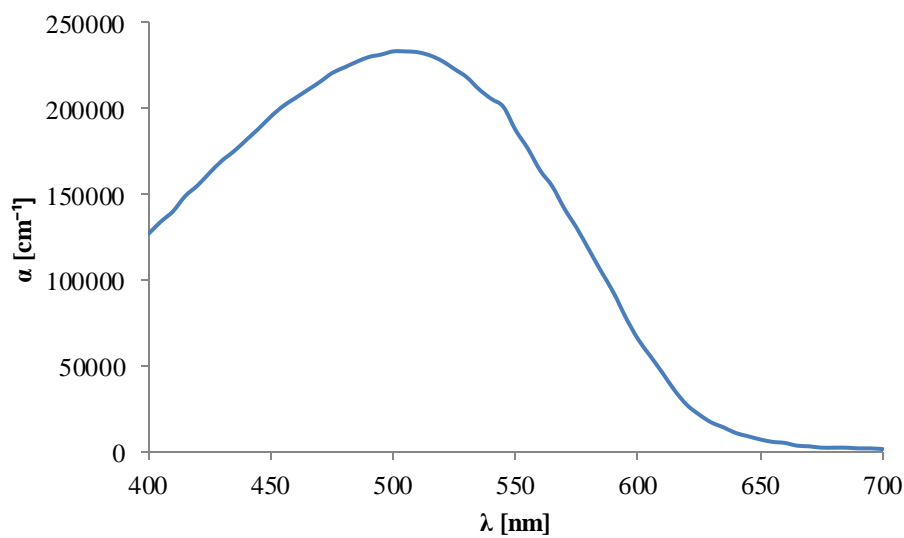
6.2. Meranie priebehu povrchového fotonapätia

Všetky merania prebiehali na vzduchu pri teplote 300 K, prípadné mierne teplotné výkyvy nemali na tieto merania významný vplyv. Najprv bolo nutné vykonať meranie za pomoci optického termočlánku, aby bolo možné určiť intenzitu žiarenia dopadajúceho na povrch polyméru po oprave na absorpciu jednotlivých vrstiev článku. Výstup z tohto merania upravený energiou fotónu danej vlnovej dĺžky je znázornený na obr. 6.2.1. Meranie prebiehalo s krokom 5 nm.

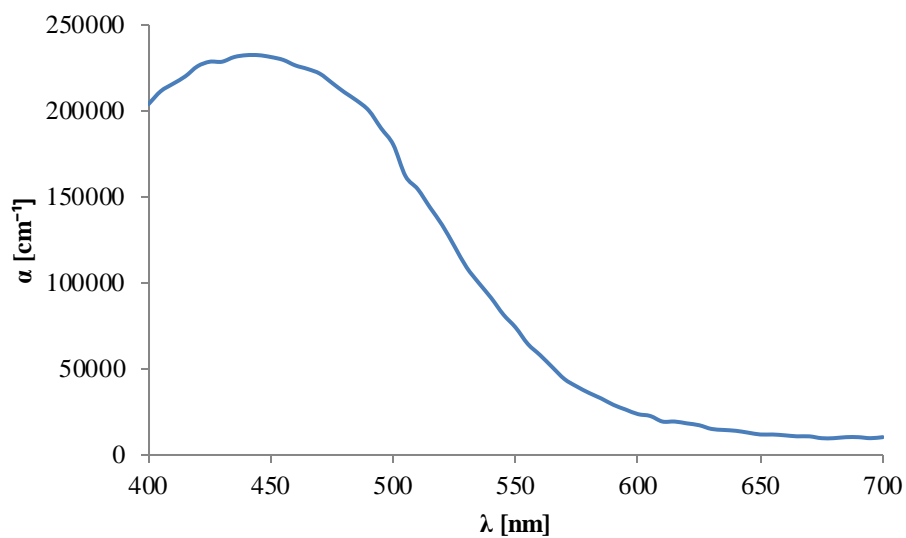


Obr. 6.2.1. Svetelná intenzita za monochromátorom v závislosti na prepúšťanej vlnovej dĺžke meraná optickým termočlánkom TS-100.

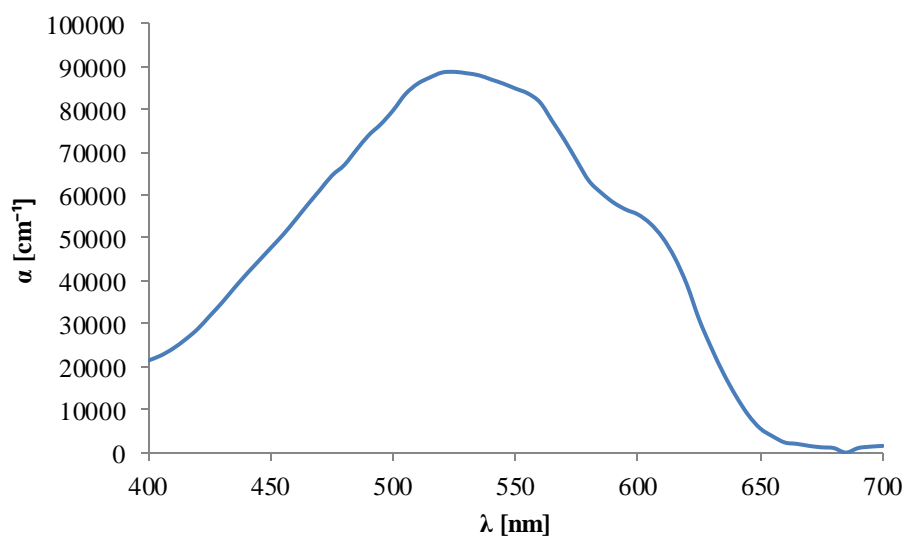
Ďalej bolo nutné využitie spektier absorpcie a reflexie[19], ktoré slúžia ako jeden zo vstupov do programu použitého k vyhodnoteniu. Absorpcie pre jednotlivé vzorky sú graficky znázornené na obr. 6.2.2-5.



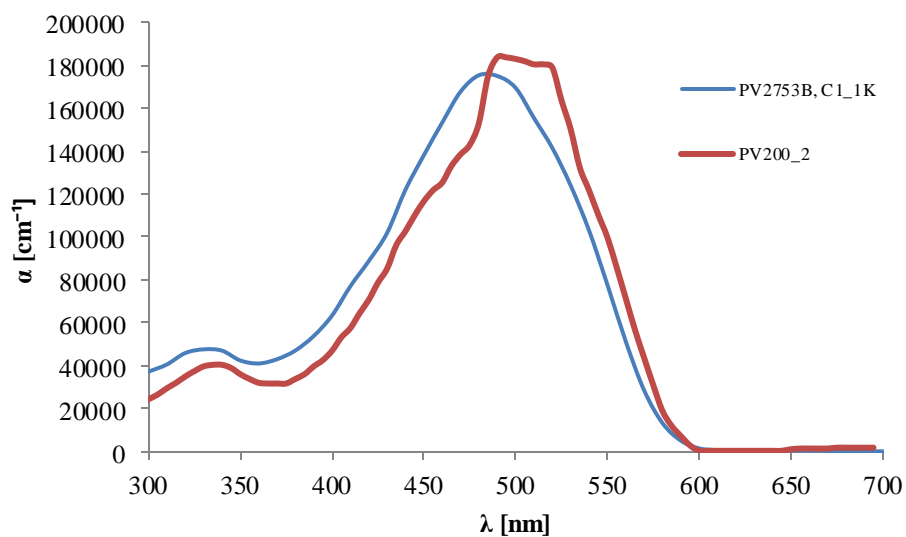
Obr. 6.2.2.: Závislosť absorpcie PT1 na vlnovej dĺžke [19].



Obr. 6.2.3. Závislosť absorpcie PT2 na vlnovej dĺžke [19].



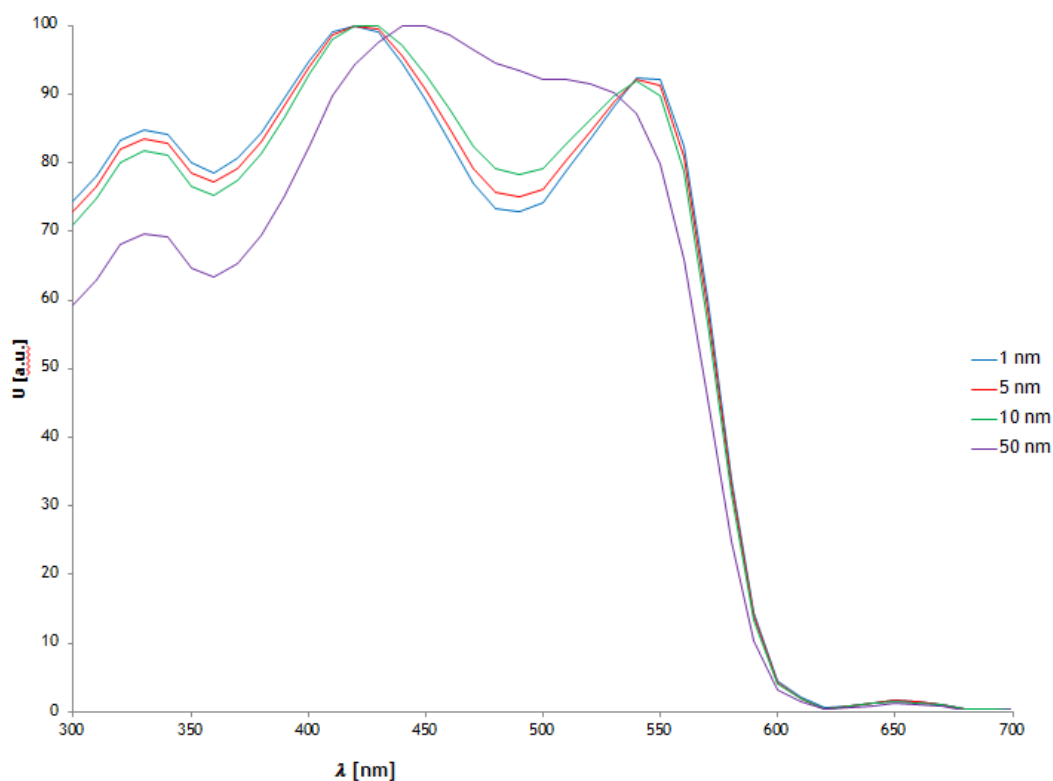
Obr. 6.2.4. Závislosť absorpcie P3HT na vlnovej dĺžke [19].



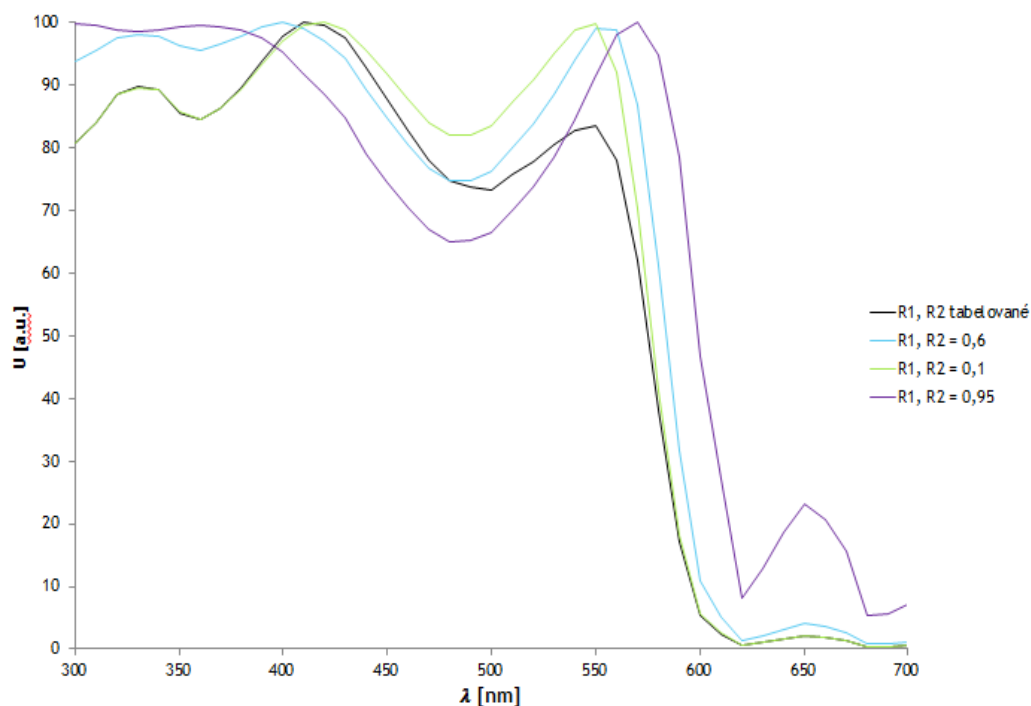
Obr. 6.2.5. Závislosť absorpcie MEH-PPV na vlnovej dĺžke pre jednotlivé vyhodnocované vzorky [19]

Ostatné parametre zohľadňované pri fitovaní získaných spektier teoretickými priebehmi boli povrchová rekombinácia S , difúzna dĺžka excitónov L , pomer prúdu voči hodnote nasýteného prúdu $\frac{eI_0}{J_0}$, straty dané rekombináciou v OPN G , šírka OPN w , šírka bulku d , pri čom je kladený dôraz na zhodu celkovej hrúbky polymérnej vrstvy zmeranej [10] a súčtu $w + d$. Všetky merania prebiehali v usporiadaní, kde svetlo vstupovalo do vzorku zo strany bulku podľa obr. 4.1.

Pomocou použitého programu možno priamo sledovať vplyv jednotlivých parametrov vyplývajúcich z (17) a (19). Na demonštráciu jednotlivých efektov bol použitý polymér MEH-PPV. Vplyv difúznej dĺžky excitónov L je znázornený na obr. 6.2.6. Vplyv reflexných koeficientov je vyneseny na grafe na obr. 6.2.7. Ostatné parametre sú zachované a ich hodnoty sú určené len ako priblíženie možných hodnôt.



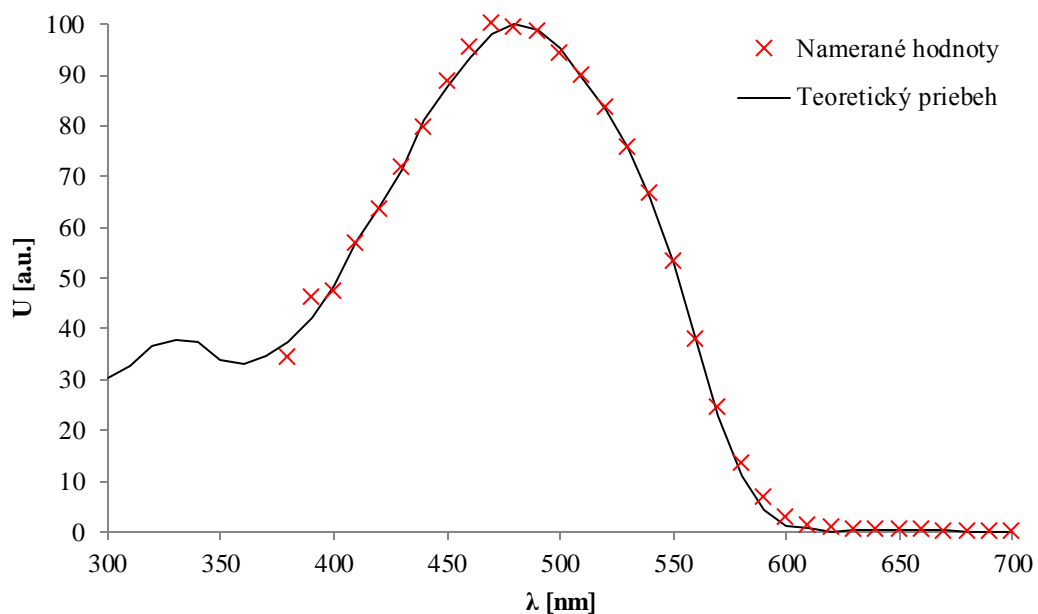
Obr. 6.2.6.: Teoretické závislosti priebehu napätia pre rôzne difúzne dĺžky pri osvetlení zo strany bulku s parametrami $S = 10$, $\frac{eI_0}{J_0} = 3 \cdot 10^{-3}$, $w = 20$ nm, $d = 100$ nm, $G = 0, 5$.



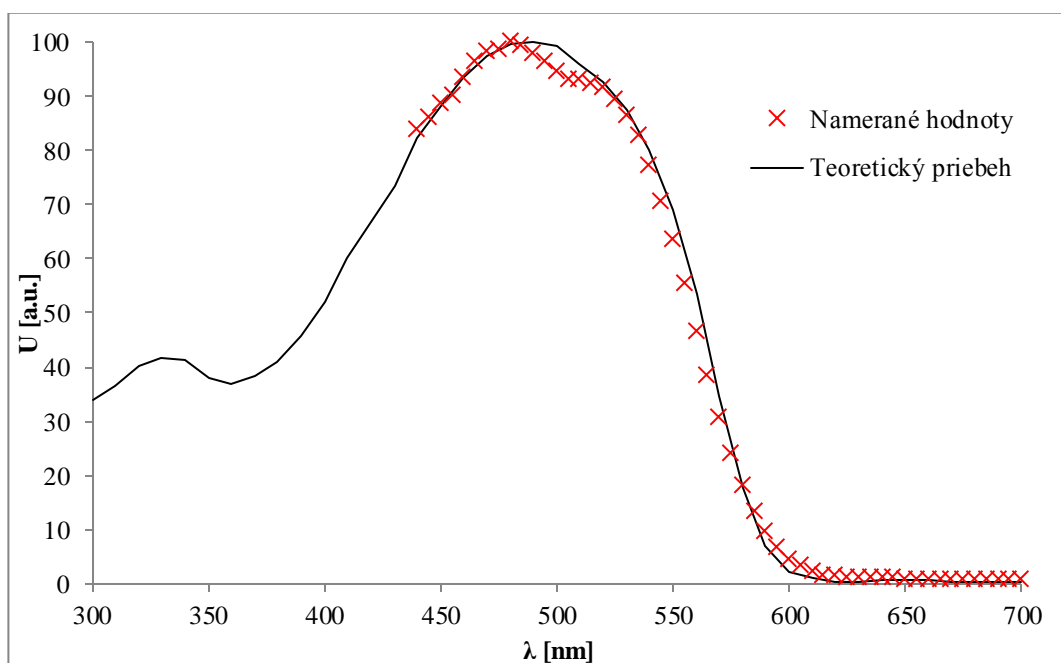
Obr. 6.2.7.: Teoretická závislosť priebehu napätia pre tri rôzne pevné hodnoty reflexných koeficientov a tabelované hodnoty s parametrami $S = 10$, $\frac{eI_0}{J_0} = 3 \cdot 10^{-3}$, $w = 200$ nm, $d = 50$ nm, $L = 10$ nm, $G = 0,5$.

6.2.1. Vzorka MEH-PPV

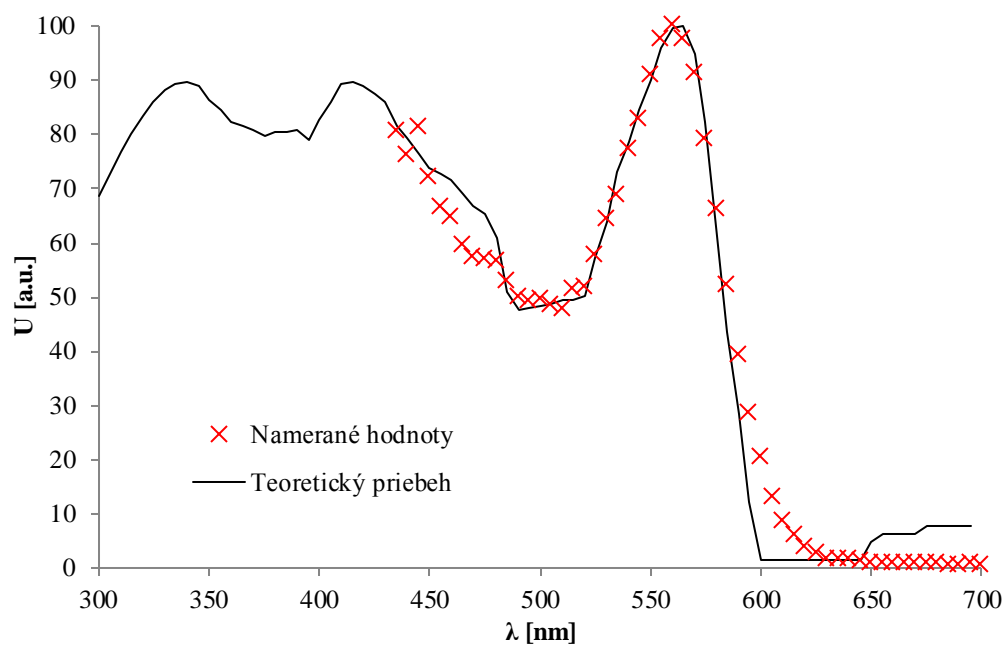
Vrstvy MEH-PPV sú nanosené na vrstve ITO na skle a osvetlené zo strany bulku podľa obr. 4.3.1. a. Pre fitovanie parametrov polyméru MEH-PPV boli použité predošlé merania na rovnakej aparátúre [17]. Konkrétne boli použité vzorky s označením C1_1K, PV2753B a PV200_2. Pre prvý z vyššie spomenutých je výsledný fit znázornený na obr. 6.2.1.1. Boli zistené nasledujúce hodnoty: $S = 800$; $L = 14$ nm; $\frac{eI_0}{J_0} = 6 \cdot 10^{-6}$; $w = 30$ nm; $d = 20$ nm; $G = 0,1$; R_1, R_2 tabelované. Maximum bolo v oblasti 480 nm. Pre druhú vzorku PV2753B je výsledný fit znázornený na obr. 6.2.1.2. Boli zistené nasledujúce hodnoty: $S = 500$; $L = 8$ nm; $\frac{eI_0}{J_0} = 0,01$; $w = 50$ nm; $d = 30$ nm; $G = 0,1$; R_1 tabelované; $R_2 = 0,8$. Maximum bolo v oblasti 490 nm. Pre tretí z vyššie spomenutých je výsledný fit znázornený na obr. 6.2.1.3. Boli zistené nasledujúce hodnoty: $S = 100$; $L = 26$ nm; $\frac{eI_0}{J_0} = 0,001$; $w = 40$ nm; $d = 180$ nm; $G = 0,1$; R_1, R_2 tabelované. Maximum bolo v oblasti 565 nm. [25]



Obr. 6.2.1.1.: Vzorka MEH-PPV (C1_1K) hrúbky 50 nm podľa 4.3.1.a. Parametre: $S = 800$; $L = 14$ nm; $\frac{eI_0}{J_0} = 6 \cdot 10^{-6}$; $w = 30$ nm; $d = 20$ nm; $G = 0, 1$; R_1, R_2 tabelované.



Obr. 6.2.1.2.: Vzorka MEH-PPV (PV2753B) hrúbky 80 nm podľa obr. 4.3.1.a. Parametre: $S = 500$; $L = 8$ nm; $\frac{eI_0}{J_0} = 0, 01$; $w = 50$ nm; $d = 30$ nm; $G = 0, 1$; R_1 tabelované; $R_2 = 0, 8$.



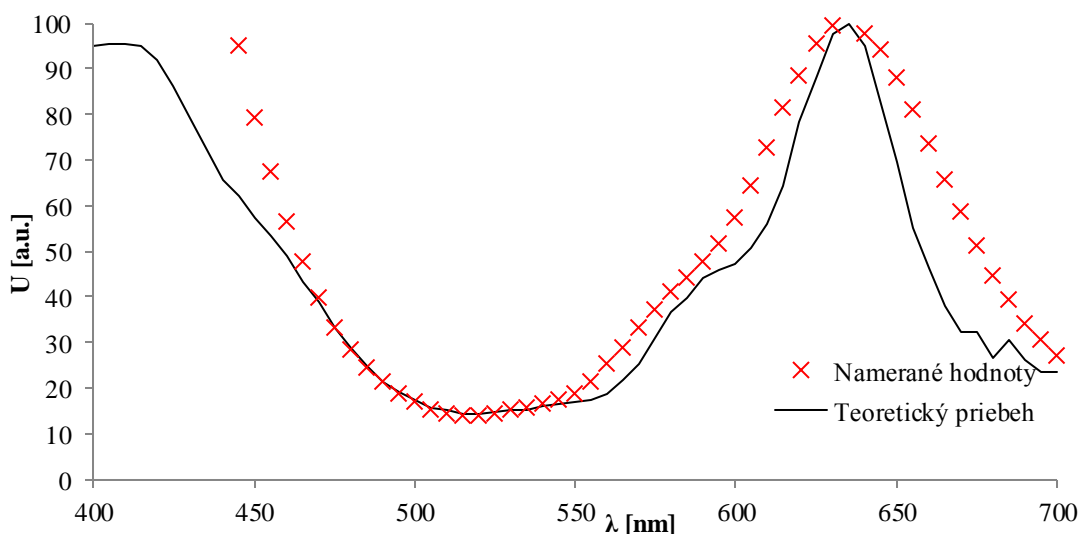
Obr. 6.2.1.3: Vzorka MEH-PPV (PV200_2) hrúbky 220 nm podľa obr. 4.3.1.a. Parametre: : $S = 100$; $L = 26$ nm; $\frac{eI_0}{J_0} = 0,001$; $w = 40$ nm; $d = 180$ nm; $G = 0, 1$; R_1, R_2 tabelované.

Pre tieto vzorky bolo možné relatívne dobre nafitovať teoretický priebeh k zhode k nameraným spektrám. S ohľadom na citlivosť parametra difúznej dĺžky, znázorneného na obr. 6.2.6. na celkový priebeh možno v týchto prípadoch odhadnúť chybu tohto parametra na $\Delta L = \pm 1$ nm pre C1_1K a PV2753, $\Delta L = \pm 2$ nm pre PV200_2.

V literatúre uvádzané hodnoty difúznej dĺžky excitónov pre polymér MEH-PPV sú 9-13 nm [20], iné štúdie uvádzajú 17-23 nm [21]. Pre materiál MEH-PPV bol tiež pozorovaný nárast difúznej dĺžky s hrúbkou polymérnej vrstvy [25].

6.2.2. Vzorka P3HT

Pre P3HT bolo vyhodnocované meranie s usmerňujúcou hliníkovou elektródou. Výsledný fit je znázornený na obr. 6.2.3.1. Hrúbka vzorky bola určená na 290 nm [10]. Boli zistené nasledujúce hodnoty: $S = 100$; $L = 6$ nm; $\frac{eI_0}{J_0} = 0,5$; $w = 30$ nm; $d = 260$ nm; $G = 0,1$; R_1 tabelované; $R_2 = 0,5$. Chybu difúzneho koeficientu možno odhadnúť na $\Delta L = \pm 1$ nm. V literatúre uvádzané hodnoty difúznej dĺžky excitónov pre polymér P3HT sú 2,6-5,3 nm prípadne 5-7 nm [22].

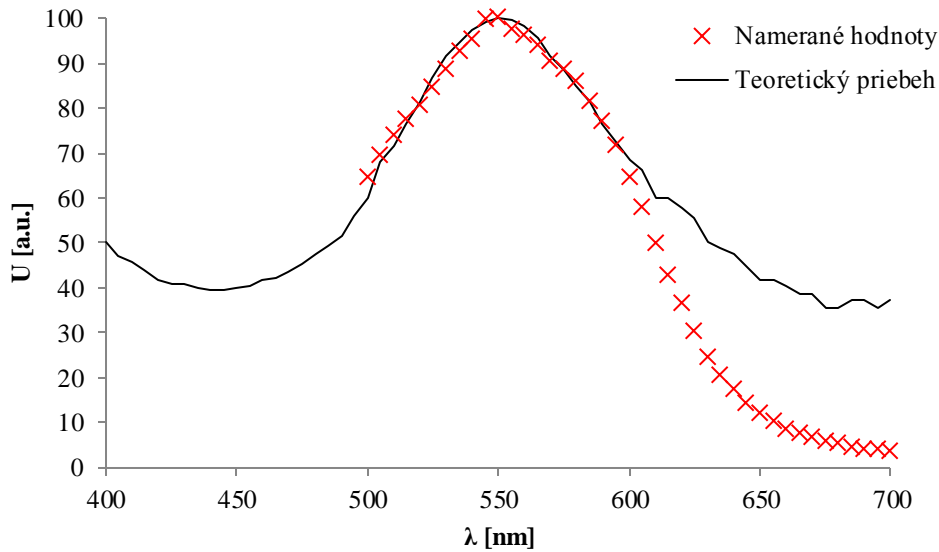


Obr. 6.2.3.1.: Vzorka P3HT s hrúbkou 290 nm [10] a naparenou hliníkovou elektródou podľa obr. 4.3.1.b. Parametre : $S = 100$; $L = 6$ nm; $\frac{eI_0}{J_0} = 0,5$; $w = 30$ nm; $d = 260$ nm; $G = 0,1$; R_1 tabelované; $R_2 = 0,5$.

6.2.3. Vzorka PT2

Pre PT2 bolo opäť vyhodnocované meranie s hliníkovou elektródou. Výsledný fit je znázornený na obr. 6.2.2.1. Hrúbka vzorky bola určená pomocou elipsometrie na 182 nm [10]. Boli zistené nasledujúce hodnoty: $S = 100$; $L = 14$ nm; $\frac{eI_0}{J_0} = 8$;

$w = 35 \text{ nm}$; $d = 150 \text{ nm}$; $G = 0,1$; R_1, R_2 tabelované. Maximum bolo v oblasti 550 nm. Chybu difúznej dĺžky možno v tomto prípade odhadnúť na $\Delta L = \pm 2 \text{ nm}$.

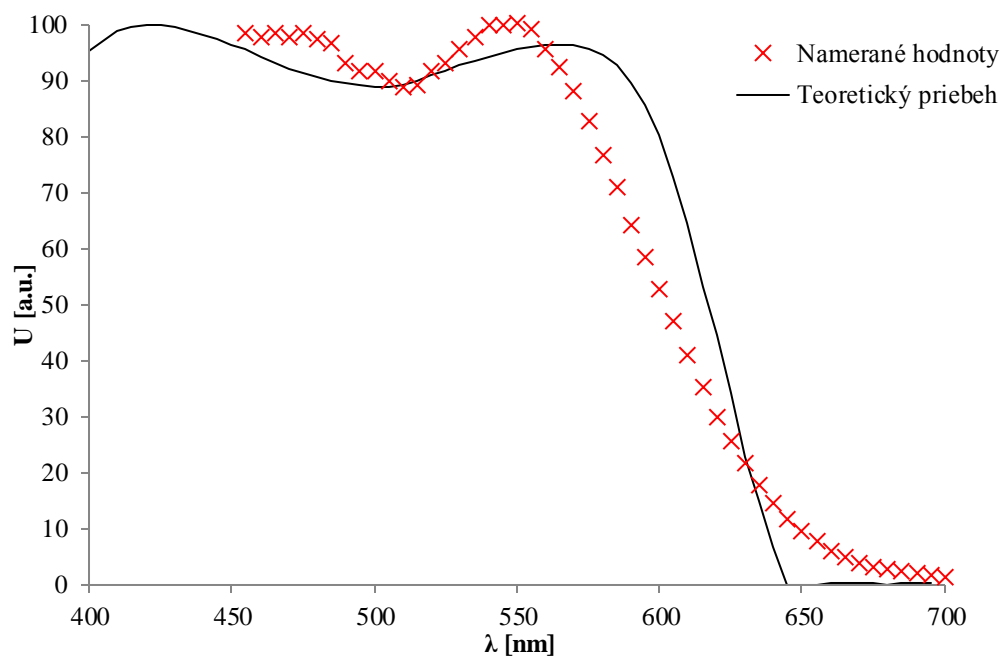


Obr. 6.2.2.1.: Vzorka PT2 s hrúbkou 182 nm [10] a naparenou hliníkovou elektródou podľa obr. 4.3.1.b. Parametre: $S = 100$; $L = 14 \text{ nm}$; $\frac{eI_0}{J_0} = 8$; $w = 35 \text{ nm}$; $d = 150 \text{ nm}$; $G = 0,1$; R_1, R_2 tabelované. Maximum pre 550 nm.

6.2.4. Vzorka PT1

Keďže materiál PT1 nevytvára OPN spontánne, je nutné ho vhodne nakontaktovať. Boli merané vzorky s nanosenou usmerňujúcou elektródou z uhlíčitane cézneho, grafitu, fullerénu a hliníku. Len posledné menované dávali dostatočný signál, aby bolo možné efektívne porovnávať namerané spektrum s teoretickým modelom. Aj pre tento prípad sa namerané hodnoty pohybovali v jednotkách až desiatkach μV . Výsledný fit je znázornený na obr. 6.2.1.1. Hrúbka vzorky bola určená na 80 nm [10]. Boli zistené nasledujúce hodnoty: $S = 100$; $L = 7 \text{ nm}$; $\frac{eI_0}{J_0} = 0,4$; $w = 15 \text{ nm}$; $d = 70 \text{ nm}$; $G = 0,1$; R_1, R_2 tabelované. V grafe možno pozorovať lokálne minimum v oblasti okolo 510 nm. Toto je pravdepodobne spôsobené výraznou absorpciou materiálu v tejto oblasti. Chybu difúznej dĺžky možno v tomto prípade odhadnúť na $\Delta L = \pm 2 \text{ nm}$. Napriek pomerne zlej zhode fitu z teoretickou krivkou možno určiť chybu difúznej dĺžky s podobnou presnosťou ako pre predchádzajúce vrstvy, keďže fitovanie je na tento parameter pomerne výrazne citlivé a aj pri malej zmene L dochádza k pomerne veľkým zmenám teoretického priebehu. Slabá zhoda fitu sa však prejaví väčšou chybou pre ostatné parametre ako šírka OPN a bulk voči predchádzajúcim vzorkám. Veľký rozdiel teoretického priebehu a nameraných dát môže byť spôsobený nehomogenitou vzorky. Priebeh pre

meranie elektrolytickej cely s roztokom jódových iónov nebolo úspešne fitované, v získanom spektre sa prejavoval vplyv roztoku na vrstvu, ktorý nie je zahrnutý v teoretickom priebehu. V literatúre uvádzaná hodnota pre polythiofény sa pohybuje v rozsahu 11-15 nm[13].



Obr. 6.2.1.1. Vzorka PT1 s hrúbkou 80 nm [10] a naparenou hliníkovou elektródou podľa obr. 4.3.1.b.

Parametre: $S = 100$; $L = 7$ nm; $\frac{eI_0}{J_0} = 0,4$; $w = 15$ nm; $d = 70$ nm; $G = 0,1$; R_1, R_2 tabelované.

6.2.5. Zhrnutie

Získané parametre z meraní pomocou SPV metódy sú zhrnuté v tab. 6.2.5.1.

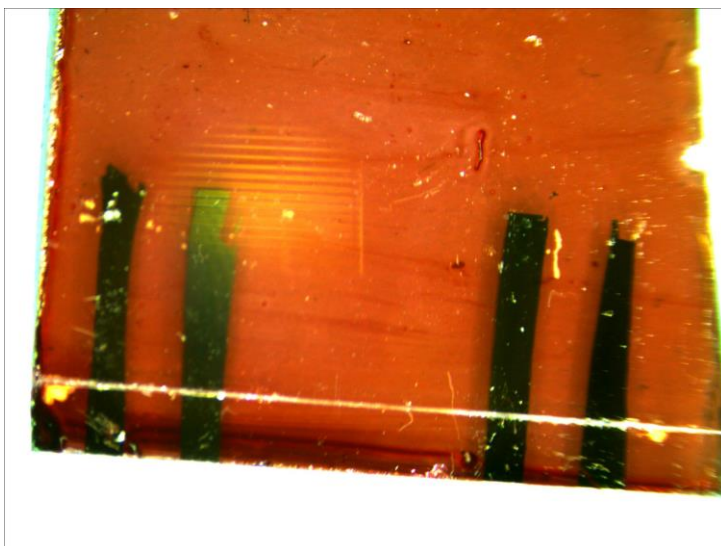
Tabuľka 6.2.5.1.: Výsledky merania SPV spektier

Vzorka	L [nm]	d [nm]	w [nm]
PT1	7	70	15
PT2	14	150	35
P3HT	6	260	30
MEH-PPV (C1_K)	14	20	30
MEH-PPV (PV200_2)	26	180	40
MEH-PPV (PV2753B)	8	30	50

Presnosť určenia difúzných dĺžok bola približne 1- 2 nm, odchýlka šírky OPN bola podľa zhody fitu s nameranými údajmi a citlivosťou experimentálneho priebehu voči tomuto parametru približne 6 - 20%.

6.3. Meranie vodivosti

Po naparení elektród Al/Au na vzorky polymérov boli najprv určené presné rozmery jednotlivých elektród pomocou optického mikroskopu (Obr. 6.3.1.). Výsledné hodnoty sú v tab. 6.3.1. Chyba spôsobená použitým meracím prístrojom je pomerne malá, v uvedených chybách je braný ohľad aj na prípadné nerovnosti vzniknuté pri nanášaní kovov.



Obr. 6.3.1. Záznam mikroskopu Optikam-B3 pre polymér PT1 s hliníkovou elektródou. Meraná časť je oddelená vrypom.

Tabuľka 6.3.1. Rozmery elektród

Vzorka	l [mm]	s [mm]	d [nm]
PT1, Au	7,9±0,1	1,75±0,1	47
PT2, Au	6,2±0,15	2,4±0,1	182
P3HT, Au	7,3±0,2	2,1±0,1	120
MEH-PPV, Au	7,2±0,1	2,8±0,2	27
PT1, Al	7,8±0,2	2,0±0,2	47
PT2, Al	6,7±0,1	1,9±0,1	182
P3HT, Al	7,2±0,2	2,0±0,1	120
MEH-PPV, Al	5,2±0,1	1,3±0,1	27

Zmerané odpory sú spolu z vypočítanou vodivosťou dier podľa (23) a (24) v tab. 6.3.2. Zároveň tu sú uvedené hodnoty pre koncentráciu p podľa (27) a efektívnu hustotu stavov N_V podľa (28) s použitím hodnôt pre HOMO a E_F získaných v kap. 6.1. Pre MEH-PPV bola použitá hodnota podľa [12].

Tabuľka 6.3.2. Vyhodnotené výsledky pre vodivosť

Vzorka	U_1 [mV]	U_2 [mV]	U_p [mV]	σ [(Ωm) ⁻¹]	p [m ⁻³]	N_V [m ⁻³]
PT1, Au	41,5	62	41	0,017	$2,33 \cdot 10^{18}$	$2,47 \cdot 10^{21}$
PT2, Au	41	41	62	0,0027	$1,51 \cdot 10^{18}$	$2,36 \cdot 10^{21}$
P3HT, Au	32	19	78	0,0018	$1,2 \cdot 10^{18}$	$2,69 \cdot 10^{20}$
MEH-PPV, Au	15	22	14	0,016	$2,33 \cdot 10^{18}$	$8,3 \cdot 10^{24}$
PT1, Al	50	71,5	40	0,013		
PT2, Al	56	47	93	0,0021		
P3HT, Al	86	76	89	0,003		
MEH-PPV, Al	53	42	76	0,023		

Vodivosť pre P3HT je približne o rád vyššia, ako je možné nájsť v iných zdrojoch ($5 \cdot 10^{-4}$ [23]). Podľa (25) možno určiť pohyblivosti voľných nábojov. Všetky hodnoty vodivosti spĺňajú predpoklad pre vzťah (25) uvedený v kap.5. Výsledky sú zaznamenané v tab. 6.3.3.

Tabuľka 6.3.3. Pohyblivosť podľa (27)

Vzorka	$\mu [\frac{cm^2}{Vs}]$
PT1, Au	$1,3 \cdot 10^{-3}$
PT2, Au	$3,4 \cdot 10^{-4}$
P3HT, Au	$2,5 \cdot 10^{-4}$
MEH-PPV, Au	$1,3 \cdot 10^{-3}$
PT1, Al	$1,1 \cdot 10^{-3}$
PT2, Al	$2,8 \cdot 10^{-4}$
P3HT, Al	$3,7 \cdot 10^{-4}$
MEH-PPV, Al	$1,7 \cdot 10^{-3}$

Meranie napätí prebiehalo približne s presnosťou $\sim 0,1$ mV. Meranie ukázalo, že použité elektródy Al/Au neboli selektívne a teda nemohla byť určená elektrónová pohyblivosť.

7. Záver

V tejto práci bolo skúmaných niekoľko rôznych organických vrstiev polymérov potenciálne vhodných pre výrobu slnečných článkov. Na polyméroch bola zmeraná výstupná práca pomocou Kelvinovej sondy a poloha HOMO hladín využitím cyklickej voltametrie [15], čo umožnilo určiť polohu Fermiho hladiny energie. Podľa predpokladu boli skúmané látky p - typové polovodiče.

Na rovnakých vrstvách bolo zmerané SPV spektrum, z ktorého boli ďalej fitovaním vyhodnotené niektoré dôležité parametre, a to difúzna dĺžka excitónov, šírka OPN a bulk. Meranie prebiehalo v oblasti 300-700 nm, prípadne o niečo menšej, pokiaľ už signál nebol dostatočne silný.

Pri určení difúznej dĺžky dochádzalo len k malým chybám (1-2 nm), na jej zmenu bol model pomerne citlivý, ako bolo demonštrované na teoretickom modeli pre MEH-PPV. Spektrá MEH-PPV [17] preukazovali veľmi dobrú zhodu s teoretickým modelom. Zistené hodnoty sa až na najhrubšiu vzorku dobre zhodovali s inými hodnotami uvedenými v literatúre [20, 21]. K dobrej zhode bolo možné dôjsť aj pre P3HT a PT2, kde však už v krajných hodnotách fitovanej časti spektra dochádzalo k výraznejším odchýlkam. Tento výrazný rozdiel krajných hodnôt znemožnil efektívne využitie metódy najmenších štvorcov. Hodnoty difúznej dĺžky pre P3HT uvedené v literatúre sa pomerne dosť rozchádzali, ale zmeraný výsledok (6 ± 1 nm) sa takmer vždy pohyboval v rámci odchýlky v nimi udávanom rozsahu (5-7 nm; 2,6-5,3 nm). Pre PT2 neboli nájdené iné experimentálne údaje zmeraná hodnota bola 14 ± 2 nm. Chemicky pripravená vzorka sa ukázala ako menej bežná v podobných výskumoch. Vrstva PT1 odpovedala teoretickému priebehu len kvalitatívne, nezhodovala sa presne. Tento materiál tiež vykazoval výrazne nízky signál. Bolo vyskúšaných niekoľko rôznych elektród, z ktorých sa hliníková ukázala ako najvhodnejšia. Niektoré z testovaných elektród mali dokonca tendenciu vrstvu priamo poškodzovať. Nežiaduci vplyv na výsledné spektrum mal aj použitý roztok pre elektrolytickú celu podľa 4.3.1.c. Zistená difúzna dĺžka (7 ± 2 nm) sa tiež najvýraznejšie odlišovala od hodnôt v iných zdrojoch (11-15 nm [15]).

Určovanie šírky OPN a bulku podliehalo výraznejším odchýlkam aj pri materiáloch, ktoré dobre odpovedali teoretickému modelu, keďže pre skúmané materiáli nebola metóda k tomuto parametru tak výrazne citlivá ako difúzna dĺžka. Dá sa však počítať s presnosťou ~ 5 nm pri tenších vrstvách až ~ 10 nm pre hrubšie vrstvy. Tento parameter pri fitovaní silne závisí aj od predpokladu homogenity

vrstvy, ktorá nemusela byť vždy úplne ideálna. V niektorých prípadoch bolo možné sledovať nehomogenity v hrúbke priamo.

Na presnosť merania vodivosti mala výrazný vplyv presnosť rozmerov meranej časti vzorky a to najmä jej hrúbka. Podstatnejší vplyv imaginárnej časti impedancie pri meraní striedavým napätím sa nepreukázal. Zo zistenej vodivosti bola ďalej určená pohyblivosť voľných dier v polyméri a využitím znalosti Fermiho hladiny energie a HOMO hladiny z kap.6.1. bola určená hustota stavov p a efektívna hustota stavov pre diery N_V . Meranie ukázalo, že použité elektródy Al/Au neboli (elektrón/diera) selektívne voči druhu náboj a teda nemohli byť vyhodnotené hodnoty pre n a N_C .

Vzhľadom na možnú nestabilitu testovaných materiálov by bolo vhodné opätovné zmeranie rovnakých vzoriek s dostatočným časovým odstupom. V budúcnosti sa tiež bude potrebné zamerať na zmeranie širšieho spektra vzoriek s rôznymi jednotlivými charakteristikami a previesť ďalšie merania pre presné určenie hustoty stavov vo valenčnom páse. To umožní jednoduché bezkontaktné meranie nábojov pomocou Kelvinovej sondy. Ďalším cieľom je možná úprava aparátúr, tak aby sa znížilo riziko mechanického poškodenia citlivých polymérnych povrchov. Vhodné by bolo určiť obecný tvar Einsteinovho vzťahu (11), tak aby vystihoval charakter organických polovodičov.

8. Zoznam použitej literatúry

Literatúra:

- [1] Pečeňa, R. Výskum organických vrstev pro sluneční články. Bakalářská práce, 2011
- [2] Růžička, A. Studium různých materiálů pro sluneční články. Bakalářská práce, 2011
- [3] Toušek, J., Fotovaltaika, Talnet,
- [4] Prokeš, J. et al., Vodivé polyméry. Vesmír 80 (2001) 35
- [5] <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/58/Trans-%28CH%29n.png> (1.4. 2014)
- [6] Blythe, A. ,Bloor, D. Electrical properties of polymers. Cambridge: University Press, 2005
- [7] Toušek, J. Elektřina ze Slunce. Vesmír 79 (2000) 672
- [8] Kužel, R. et al., Měření kontaktního potenciálu. Praktikum fyziky pevných látek II. Praha: SPN, 1972
- [9] Green, M. A. Solar Cells. New Jersey: Prentice Hall, 1982
- [10] Zmerané Mgr. J. Kousalem, Ph.D.
- [11] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Thiofen> (1.5. 2014)
- [12] Toušek, J. et al., Exciton diffusion length and concentration of holes in MEH-PPV polymer using the surface voltage and surface photovoltage methods. Chemical Physics Letters 552 (2012) 49
- [13] Toušek, J. et al., Exciton diffusion length in some thermocleavable polythiophenes by the surface photovoltage method. Synthetic Metals 161 (2011) 2727
- [14] Toušek, J.: Polovodičové prvky III. Praha: Karolinum, 1993
- [15] Zmerané na Ústave fyzikálnej chémie J. Heyrovského AV ČR
- [16] Paasch, G. et al., Variable range as possible origin of a universal relation between conductivity and mobility in disordered organic semiconductors. Synthetic Metals 9331 (2002) 1
- [17] Zmerané doc. RNDr. J. Touškom, CSc.
- [18] Rezek, B. et al., Diam. Relat. Mater. 18 (2009) 249.
- [19] Zmerané na Fyzikálnom ústave AV ČR
- [20] Lewis, A. et al., Singlet exciton diffusion in MEH-PPV films studied by exciton-exciton annihilation. Organic Electronics 7 (2006) 452

- [21] Savenije, T. et al., Visible light sensitisation of titanium dioxide using a phenylene vinylene polymer. *Chemical Physics Letters* 287 (1998) 148
- [22] Shaw, P. et al., Exciton Diffusion Measurements in Poly(3-hexylthiophene). *Advanced Materials* 20 (2008) 3516
- [23] Obrzut, J. et al., Electrical conductivity and relaxation in poly(3-hexylthiophene). *Phys. Rev.* 80 (2009) 19521
- [24] Horst van der, J.-W. et al., Predicting polarizabilities and lifetime of excitons on conjugated chains. *Chemical Physics Letters* 334 (2001) 4
- [25] Toušková, J. et al., Electric and Photoelectric Parameters of MEH-PPV Polymer Layers. E-MRS Spring meeting, Lille 26.5.-30.5.2014

9. Zoznam tabuliek

Tabuľka 6.1. Výsledky merania výstupnej práce

Tabuľka 6.2.5.1. Výsledky merania SPV spektier

Tabuľka 6.3.1. Rozmery elektród

Tabuľka 6.3.2. Vyhodnotené výsledky pre vodivosť vzoriek

Tabuľka 6.3.3. Pohyblivosť podľa (25)

10. Zoznam použitých skratiek

ITO – Indium tin oxide, zliatina oxidu inditého a oxidu ciničitého

MEH-PPV – poly(2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-p-fenylvinyle)

PT1/PT2 – polythiofén

P3HT – poly(3-hexylthiofén)

LUMO – the Lowest Unoccupied Molecular Orbital

HOMO – the Highest Occupied Molecular Orbital

Au – Aurum, zlato

Al – Aluminium, hliník

OPN – Oblast' priestorového náboja

SPV – surface photovoltage method